This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

Postverlagsort Dresden

BAND 104 JULI 1943 HEFT 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

UNIVERSITY OF HAWAII
JAN 2 5 1944

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
LEIPZIG

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**
Institut für Kolloidforschung, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus der Technischen Abteilung Verfahrenstechnik der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Höchst.

Brenschede, W. (Königstein i. Taunus), Zur Deformationsmechanik kautschukartiger Körper. Erweiterte Vorstellungen über die Kinetik der Kautschukelastizität (mit 19 Abb.) 1

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg.

Wöhlisch, E., H. Weitnauer, W. Grüning und **Rosemarie Rohrbach** (Würzburg), Thermodynamische Analyse der Dehnung des elastischen Gewebes vom Standpunkt der statistisch-kinetischen Theorie der Kautschukelastizität. Herrn Prof. Dr. W. J. Schmidt, Gießen, zum 60. Geburtstag gewidmet (mit 2 Abb.) 14

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bern (Schweiz).

Berger, A. (Bern, Schweiz), Über kolloides Nickelhydroxyd. Ein Beitrag zur Kenntnis laminardisperser Stoffe, II. (mit 17 Abb.) 24

Aus dem Hauptlaboratorium der Vedag, Vereinigte Dachpappen-Fabriken A. G. Schkeuditz.

Walther, H. (Schkeuditz), Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen, III. Viskositätsmessungen am System Bitumen-Mineralpulver (mit 23 Abb.) 38

Aus der Forschungsstelle für Bodenbearbeitung, Pillnitz/Elbe.

von Nitzsch, W., und M. Heinrichs (Pillnitz/Elbe), Eine Analysen-Methode zur Charakterisierung der wichtigsten Fruchtbarkeitseigenschaften der Böden (mit 1 Abb.) 51

Aus dem Deutschen Kolonial- und Überseemuseum, Bremen.

Pfeiffer, H. H. (Bremen), Polarisationsmikroskopische Messungen über die Abhängigkeit der Schichtendoppelbrechung pflanzlicher Chloroplasten (mit 4 Abb.) 57

Aus den Staatlichen Forschungsanstalten Insel Riems bei Greifswald (Präsident: Prof. Dr. Dr. h. c. O. Waldmann).

Pyl, G., und K. O. Hobohm (Greifswald), Die Wirkungsweise von Virus-Adsorbatimpfstoffen 63

Aus der Abteilung für anorganische, physikalische und katalytische Chemie des Instituts für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos", Piräus (Griechenland).

Schwab, G.-M., und Elly Schwab-Agallidis (Athen, Griechenland), Kinetik der Umfällung (mit 2 Abb.) 67

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., Ann Arbor, Michigan, U.S.A.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien).

Balarew, D., und **M. Nikolow** (Sofia, Bulgarien), Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XIV. (mit 19 Abb.) 78

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld.

Dobrowsky, A. (Köln), Über Diffusionsgleichungen, ihre modellmäßige Darstellung und über Diffusionsversuche an Kieselgelen, I. Theorie des Modells und Anwendung auf die Diffusion im unendlichen Raum (mit 13 Abb.) 87

Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Verstraete, E. O. K. (Gent, Belgien, z. Z. Leipzig), Über Löslichkeitsanomalien und einen neuen Typus der Bodenkörperregel (mit 8 Abb.) 96

Aus der Brünner Versuchsstation für Zuckerindustrie (Vorstand: Prof. Dr. Ing. J. Dědek).

Dykyj, J., und **J. Bena** (Brünn, Protektorat), Zur Elektrochemie der Stärkekörner. I. Kationenaustausch an Kartoffelstärkekörnern 106

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Hofmann, U. (Wien), Über die Formel der Graphitsäure. Bemerkungen zu der Veröffentlichung „Permutoide" von H. Kautsky in der „Kolloid-Zeitschrift" 102, 1 (1943) 112

Thiele, H. (z. Z. im Felde), Über die Formel der Graphitsäure 114

Referate:

II. Film- und Fadenforschung 114
III. Kolloidforschung 115
IV. Methoden, Apparate und Analyse. . 116
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie. 117
VI. Biochemie und Medizin 118
VII. Technische Kolloidforschung 120

Bücherbesprechungen:

Houwink, R., Chemie und Technologie der Kunststoffe. 2. verbesserte u. erweiterte Auflage. Bd. I: Chemische und physikalische Grundlagen sowie Prüfungsmethoden. Bd. II: Herstellungsmethoden und Eigenschaften 125
Langenbeck, Wo., Lehrbuch der organischen Chemie. Vierte, verbesserte und ergänzte Auflage 127
Schwarzenbach, G., Allgemeine und anorganische Chemie. 2. Auflage 127
Hurka, W., Chemisches Praktikum für Mediziner . . . 127
Sommerfeld, A., Vorlesungen über theoretische Physik. Bd. I: Mechanik 127
Niggli, P., Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie. Dritte, vollständig umgearbeitete Auflage. Teil II: Kristalloptik und Strukturbestimmung 128
Ruge, U., Übungen zur Wachstums- und Entwicklungsphysiologie der Pflanze 128
Mosig, A., Pharmakognosie, I. Teil. (Die Lehrapotheke, Bd. 3.) Zweite verbesserte Auflage 128
Höll, K., Wasseruntersuchungen. Chemische Untersuchung und Beurteilung von Trink- und Brauchwasser, Schwimmbadwasser, Kesselspeisewasser, Abwasser und Vorfluter 128
Koller, R., Salz, Rauch und Fleisch. (Theorie und Praxis des Pökelns und Räucherns.) 129

Patent-Teil

Aus dem Laboratorium für Adsorptionstechnik, Aussig a. d. Elbe.

Kainer, F. [Krczil] (Aussig a. d. Elbe), Herstellung und Anwendung technischer Adsorptionsstoffe (mit 4 Abb.) [Schluß] . . . 129

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift" werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Walther, H., Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen, IV.
Andreasen, A. H. M., K. Skeel-Christensen und B. Kjaer, Einige Untersuchungen über die Herstellung von monodispersen Stoffen.
Mittasch A., Aus der Entwicklungsgeschichte der Carbonylmetalle.
Prausnitz, P. H., Über poröses Glas.
Hedvall, J. A., und A. Lundberg, Über den Einfluß der Gasatmosphäre bei der Herstellung pulverförmiger Präparate auf die chemische Aktivität und Oberflächenausbildung derselben.
Dědek, J., Zur Elektrochemie der Stärkekörner.
Hüttig, G. F., Zur Systematik der Aggregatzustände.
Hüttig, G. F., Die Reaktionsarten von dem Typus A starr + B starr → A B starr, IV.
Dobrowsky, A., Über Diffusionsgleichungen, ihre modellmäßige Darstellung und über Diffusionsversuche an Kieselgelen, II. und III.
Straubel, R., Zur Geometrie der Kugelpackungen, I., II.
Dawihl, W., und J. Hinnüber, Über den Aufbau der Hartmetallegierungen.
Sauerwald, F., Über die Elementarvorgänge beim Fritten und Sintern von Metallpulvern mit besonderer Berücksichtigung der Realstruktur ihrer Oberflächen.
v. Stackelberg, M., und H. Schütz, Die quantitative Bestimmung oberflächenaktiver Stoffe durch die polarographische Adsorptionsanalyse.
Ruska, E., Zur Entstehung der Säume um übermikroskopisch abgebildete Partikel und ihre Veränderung mit der optischen Einstellung.
Kieffer, R., und W. Hotop, Vergleich der Eigenschaften von gesinterten und geschmolzenen Metallen und Metallegierungen.
Skaupy, F., Die geschichtliche Entwicklung der Metallkeramik.
Ragoss, A., U. Hofmann und R. Holst, Die Graphitierung von Thermax-Ruß.
Teodorescu, C. C., Über die Quellen des Zementmörtels.
Würstlin, F., Dielektrische Messung der Weichmachung von Polyvinylchlorid.
Verstraete, E. O. K., und Inge Grassmann, Über die Diffusionskonstante und die Teilchengröße des Saponins der weißen Seifenwurzel (Sapoalbin).
Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XVI.
Müller, F. H., Eine einfache Schnellbestimmungsmethode der maximalen Wasseraufnahme von Stoffen, anwendbar insbesondere für kleine Wasseraufnahmewerte und kleinste Proben.
Eisenkolb, F., Über die Verwendbarkeit von Walzzunder für metallkeramische Zwecke.
Winkler, H. G. F., Über die Thixotropie des Montmorillonits.
Endell, K., und M. von Ardenne, Veranschaulichung des Sinterns und Schmelzens von keramischen Rohstoffen, Glasgemengen, Schlacken und Kohlenaschen im Erhitzungs-Übermikroskop.
Sedlatschek, K., Pulvermetallurgie.
Münster, A., Zur Theorie der Lösungen hochpolymerer Substanzen.
Ostwald, Wo., Pulverdispersoide und ihre Abkömmlinge. Zur Einführung.
Haller, R., Beiträge zur Aufklärung von Färbevorgängen.
Tiselius, A., Studien über Adsorptionsanalyse, I.
Liesegang, R. Ed., Scheinoptik bei Kapillarerscheinungen, II.
Broser, W., K. Goldstein und H. E. Krüger, Chemische Konstitution und Kolloidstruktur faserbildender vollsynthetischer Hochpolymerer, I. Chemische Konstitution, zwischenmolekularer Bindungszustand und Kolloidstruktur.
Sedlatschek, K., Das katalytische Verhalten von Kupferpulver verschiedener thermischer Vorbehandlung dem Zerfall des Ameisensäuredampfes gegenüber.
Holm, R., Aus der Physik der Sintermetallkontakte.
Meyer, K. A. G., Neue Arbeiten über Aerosole 1941/1942. (Staub, Rauch, Nebel.)
Koch, K. M., Der Zwischenzustand normal—supraleitend.

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

104. Band | Juli 1943 | Heft 1

Aus der technischen Abteilung Verfahrenstechnik der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Höchst.

Zur Deformationsmechanik kautschukartiger Körper. Erweiterte Vorstellungen über die Kinetik der Kautschukelastizität.

Von W. Brenschede (Königstein i. Taunus).

(Eingegangen am 12. März 1943)

Einleitung.

Das deformationsmechanische Verhalten kautschukartiger Körper ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. War es einerseits die im Hinblick auf den praktischen Einsatz dieser Stoffe gestellte Forderung nach einer klaren Beschreibung durch geeignete Kenngrößen, die zu diesen Untersuchungen Anlaß gab, so ging andererseits auch der Weg zu einem tieferen Verständnis der Kautschukelastizität über das Studium ihrer mechanischen Eigenschaften. Wir wissen heute, daß zur genaueren Charakterisierung eines kautschukartigen Körpers je eine die Federkraft und das plastisch-viskose Verhalten des Materials kennzeichnende Größe nicht ausreichen. Beide Eigenschaftsgruppen werden zweckmäßig durch mehrere, je nach dem Verwendungszweck ausgerichtete Meßverfahren erfaßt. Neben der Aufnahme der Zug-Dehnungskurve bei konstanter Verformungsgeschwindigkeit ist z. B. das Verhalten unter konstant gehaltener Belastung bei Berücksichtigung der Belastungszeit von Interesse. Die in der Gummiindustrie übliche Rückprallelastizität wird zweckmäßig ergänzt durch die bleibende Dehnung nach einer länger anhaltenden Verformung (Verformungsrest) und durch die Dämpfungswerte bei schneller dynamischer Beanspruchung. Man hat damit erkannt, daß beim Messen elastischer Eigenschaften kautschukartiger Körper die Beanspruchungszeit von überragender Bedeutung ist und hat versucht, dieser Tatsache durch Einführung einer auf die Spannung bezogenen Relaxationszeit Rechnung zu tragen. Eine ausreichende Anpassung an das tatsächliche Verhalten erreichte man hiermit jedoch nicht, wie u. a. auch aus dynamischen Messungen an verwandten kolloiden Systemen[1, 2]) hervorging. W. Kuhn[3, 4]) wies den Weg zu einer exakteren Erfassung der Relaxationsvorgänge, indem er die Gesamtspannung des Körpers aufteilte in Teilspannungen, deren jede durch eine ihr eigene Relaxationszeit gekennzeichnet ist. Seine Vorstellungen gehen dabei zurück auf den Maxwellschen Mechanismus der Relaxation von Schubkräften in zähflüssigen Medien, der von der folgenden Differentialgleichung beherrscht wird:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\tau}{dt} \cdot \frac{1}{G} + \frac{\tau}{G \cdot \lambda}. \qquad (1)$$

Hierin bedeuten γ die Größe des Schubwinkels, τ die Schubspannung (dyn/cm²), G der Schubmodul (dyn/cm²) und λ die Relaxationszeit.

Diesen Mechanismus pflegt man an dem in Fig. 1a dargestellten Modell zu erläutern, das aus einem elastischen Element (ideale Feder) und einem viskosen Element (ideal reibender Kolben) besteht. Beide Elemente sind so hintereinander geschaltet, daß sich ihre Verformungswege addieren, wie auch die obige Differentialgleichung zum Ausdruck bringt. Kuhn erkannte nun, daß man das komplizierte Verhalten der vorliegenden Stoffe durch Parallelschalten vieler solcher Maxwellscher Körper mit je einem bestimmten G- und λ-Wert formal deuten kann (Fig. 1b). Am Beispiel der idealen Kautschukelastizität führte er die Notwendigkeit der Annahme zweier Maxwellscher Körper mit extrem verschiedenen

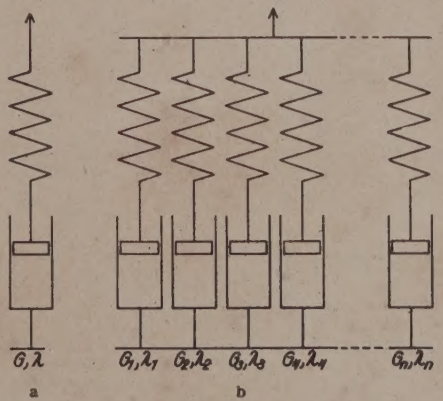


Fig. 1
a) Modell zum Maxwellschen Mechanismus, bestehend aus idealer Feder und idealreibendem Kolben. G = Schubmodul, λ = Relaxationszeit. b) Parallelschaltung vieler Maxwellscher Mechanismen nach Kuhn zur Demonstrierung elastisch-viskoser Eigenschaften.

[1]) Madelung und Flügge, Ann. Physik **22**, 209 (1935).
[2]) W. Philippoff, Physik. Z. **35**, 884 (1934).
[3]) W. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. B. **42**, 1 (1939); Angew. Chem. **52**, 289 (1939).
[4]) Nahezu gleichzeitig haben Bennewitz und Rötger ähnliche Vorschläge gebracht. Physik. Z. **40**, 416 (1939).

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Relaxationszeiten vor Augen, während zur Erklärung des Verhaltens thermoplastischer Kunststoffe zumindest drei solcher Zusammenhaltsmechanismen gerechtfertigt erscheinen. Einen noch besseren Angleich an das wirkliche Verhalten glaubt Kuhn durch ein Modell mit verschiedenen Gruppen von Zusammenhaltsmechanismen zu gewährleisten, dem ein kontinuierliches Relaxationszeitenspektrum mit verschiedenen Häufungsstellen, etwa in der in Fig. 2 gezeigten Weise zugrunde liegt.

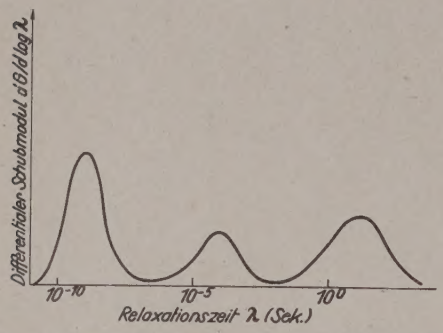


Fig. 2. Relaxationszeitspektrum mit drei Häufungsstellen.

Praktische Erprobungen dieses Modells an kautschukartigen Stoffen sind bisher nicht durchgeführt worden. Lediglich am Beispiel des glasigen Selens fanden Holzmüller und Jenckel[5]), daß mit einem einfachen, aus nur 2 Teilmechanismen bestehenden Modell noch keine gute Anpassung an das wirkliche Verhalten gegeben ist. Die Durchrechnung mit 3 Teilmechanismen liefert aber bereits so verwickelte Ausdrücke, daß ihre Auswertung kaum noch durchzuführen ist.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt Weinel[6]) durch Fließmessungen an Wachs und Pizein unter konstanter Belastung. Drei Sorten von Zusammenhaltsmechanismen werden zumindest benötigt, während ein kontinuierliches Spektrum einen noch besseren Angleich wahrscheinlich macht.

Im folgenden wird gezeigt, daß den kautschukartigen Kunststoffen ein stetiges, nach langen Relaxationszeiten hin abklingendes Kontinuum zugrunde gelegt werden muß. Die Erklärung für dieses Verhalten führt zu einer Vertiefung der Meyer-Mark-Kuhnschen Vorstellungen über das Wesen der Kautschukelastizität.

Bisher fehlen Messungen, die uns nähere Kenntnisse über den Verlauf des Relaxationszeitenspektrums bei diesen Stoffen verschaffen könnten. Nach einem Vorschlag von F. H. Müller[7]) würde man hierüber Aufschluß erhalten, wenn man das Material mechanischen Schwingungen unterwirft und den Verlauf von E-Modul und Dämpfung in Abhängigkeit von der Frequenz in weiten Grenzen verfolgt. Beim Durchschreiten charakteristischer Relaxationszeiten müßten sich bestimmte Änderungen in E-Modul und Dämpfung bemerkbar machen. An dynamischen Messungen liegen bisher jedoch nur einige orientierende Ergebnisse vor, welche besagen, daß der dynamische E-Modul von vulkanisiertem Kautschuk höher liegt als der statische[8], [10]) und sich nur sehr wenig oder gar nicht mit der Frequenz ändert[9], [10]).

Über die Frequenzabhängigkeit der Dämpfung sind die Angaben noch sehr uneinheitlich und für die Auswertung im erwähnten Sinne unzureichend[11]).

Wir wollen hier versuchen, aus Deformationsmessungen unter konstanter Belastung, die sich auf einen möglichst großen Meßzeitbereich erstrecken, die für die angedeuteten Überlegungen notwendigen Kenntnisse abzuleiten. Durch Hinzunahme auch der kürzesten Meßzeiten, weit unterhalb einer Sekunde, hoffen wir dieses Ziel zu erreichen. In einer früheren Abhandlung konnten bereits andeutungsweise wichtige Erkenntnisse über das Verhalten einiger Kunststoffe bei sehr kurzen Beanspruchungszeiten gebracht werden[12]). Gegenüber dem dynamischen Meßverfahren wird diese Methode den Vorteil haben, daß man ohne Änderung der apparativen Anordnung sozusagen einen großen Frequenzbereich überstreichen kann und daß der Prüfkörper durch die einmalige Beanspruchung nicht nennenswert erwärmt wird. Nachteilig wird sich die Tatsache auswirken, daß die Meßzeiten nach unten hin frühzeitig durch apparative Schwierigkeiten begrenzt werden.

Die Versuche.

Die Meßanordnung.

Dem Verwendungszweck entsprechend mußte das zu benutzende Gerät gestatten, Kräfte bis zu mehreren Kilogramm möglichst trägheitsfrei auf den zu prüfenden Körper zu übertragen und die sofort einsetzende Deformation von den ersten kurzen Zeiträumen an exakt zu messen. Statt der Anwendung von Schubkräften, wie sie dem Maxwellschen Mechanismus [Gl. (1)] zugrunde liegen, wollen wie hier jedoch mit Druckkräften arbeiten, da sie apparativ leichter zu handhaben

[5]) Holzmüller und Jenckel, Z. physik. Chem., Abt. A. **186**, 360 (1940).

[6]) Weinel, Dissertation (Jena 1941).

[7]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 317 (1941).

[8]) Roelig, Kautschuk **15**, 7 (1939).

[9]) Gehman, Woodford und Stambaugh, Ind. Engng. Chem. **1941**, 1032.

[10]) C. W. Kosten, Proc. Rubber Techn. Conf. London **1938**, 987.

[11]) Vgl auch: van der Wyk, Proc. Rubber Techn. Conf. London **1938**, 985.

[12]) W. Brenschede, Kolloid-Z. **101**, 64 (1942).

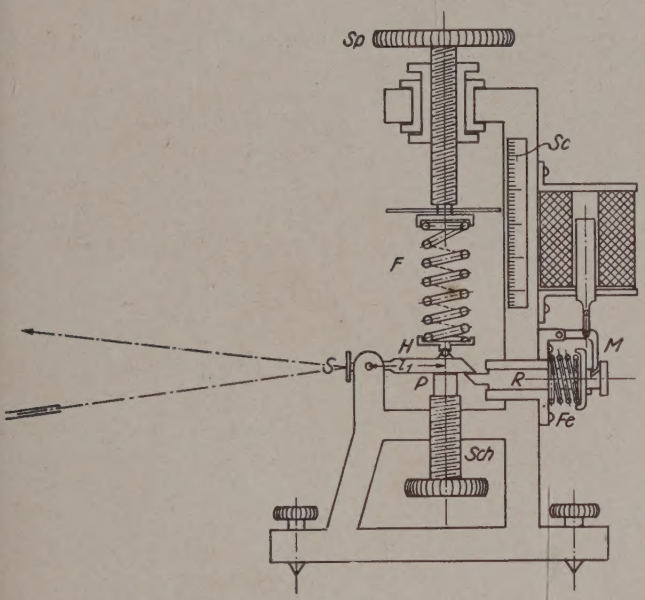


Fig. 3. Meßgerät.

sind. Messungen des Elastizitätsmoduls lassen sich zudem in gleicher Weise auswerten wie die des Schubmoduls, da zwischen beiden Größen die aus der Kontinuumsmechanik abgeleitete Beziehung

$$E = 2\,G\,(1 + \mu) \qquad (2)$$

besteht, worin μ die Poissonsche Zahl bedeutet. Diese hat für kautschukartige Körper nahezu den Wert 0,5, so daß E annähernd gleich $3\,G$ zu setzen ist. Es wurde daher folgende Anordnung gewählt. Das eigentliche Meßgerät (Fig. 3) besteht aus einer zylindrischen Feder F, die vermittels der Spindel Sp gespannt werden kann und ihre Kraft über den mitbewegten Hebel H auf den Prüfkörper P ausübt. Die Federkraft ist dabei auf einer Skala Sc abzulesen. In der Achse des Hebels H befindet sich ein Spiegel S, der die Bewegung optisch auf eine mit photographischem Papier bespannte Trommel überträgt. Der Prüfkörper P ist vermittels der Schraube Sch vertikal verstellbar angeordnet. Im Ruhezustand verhindert die Raste R die Übertragung der Federkraft auf den Prüfkörper. Erst mit dem Zurückschnellen der Raste, ausgelöst durch die magnetische Sperrvorrichtung M und angetrieben durch die gespannte Feder F_e, beginnt der Meßvorgang. Als Lichtquelle dient eine Wechselstrombogenlampe. Ein System langbrennweitiger Linsen bildet eine im Brennpunkt des Kondensors befindliche Lochblende auf dem photographischen Papier ab. Die Drehgeschwindigkeit der Trommel ist bis herauf zu 6000 Umdr./min regulierbar und wird von einem Tachometer angezeigt.

Die Messungen.

Als Prüfkörper dienten zylindrische Proben vom Durchmesser 6—10 mm, die aus Platten von der Stärke 6—10 mm ausgebohrt worden waren. Das Verhältnis von Höhe h zum Durchmesser d blieb dabei innerhalb der Grenzen 0,5 bis 1,0, so daß es statthaft war, aus der Zusammendrückung Δh und der aufgelegten Last P vermittels der einfachen Beziehung:

$$\Delta h = \frac{P \cdot h}{\left(\frac{d}{2}\right)^2 \pi \cdot E} \qquad (3)$$

auf den Elastizitätsmodul E zu schließen[13, 14]). Die den Prüfkörper berührenden Auflageflächen sind plan geschliffen.

Das Übersetzungsverhältnis zwischen der Zusammendrückung Δh des Prüfkörpers und der Auslenkung des Bildpunktes auf der Trommel Δs ergibt sich aus den Längen des Hebels H, l_1 (32 mm) und der des Lichtzeigers l_2 ($\cong$ 1000 mm) zu $2\,l_2/l_1$, z. B. mit den eingeklammerten Werten zu $v = 62{,}5$.

Der Zeitmaßstab auf dem Registrierpapier beträgt $60/U \cdot S$ sec/mm, wobei U die Umdrehungszahl pro Minute und S den Trommelumfang bedeuten. Bei der höchsten angewandten Tourenzahl von $U = 4000$ und dem gegebenen Trommelumfang von 325 mm ergibt sich ein Wert von $4{,}6 \cdot 10^{-5}$ sec/mm.

Einige Blindversuche ergeben zunächst Aufschluß über Trägheit und Reibung des Instrumentes. Unter Weglassung des Prüfkörpers wurden Aufnahmen bei 3 und 9 kg Federkraft durchgeführt. Bei einer Umdrehungszahl von $U = 4000$ und einer Lichtzeigerlänge von 115 cm ergaben sich die in Fig. 4 wiedergegebenen Registrierkurven. Ihrer Form als Parabel ist zu entnehmen, daß selbst bei diesen hohen Geschwindigkeiten nur vernachlässigbare Reibungskräfte entgegenstehen. Aus den Parametern ergibt sich eine träge Masse von 36 g, die zentral über dem Prüfkörper angreift.

[13]) H. Roelig, loc. cit., Thum-Oeser, Gummifederungen (Berlin 1935).

[14]) Die Verwendung des Begriffes „Elastizitätsmodul" geschieht im Hinblick auf die Tatsache, daß die zur Messung gelangenden Stoffe überwiegend formbeständig sind und nach der Belastung ihre ursprüngliche Gestalt mehr oder weniger vollkommen wieder annehmen. Aus Gründen der einfacheren Darstellung ist dieser Begriff aber auch auf die weniger formbeständigen Stoffe (Oppanol, Mowilith, Acronal) ausgedehnt worden. Hier wäre es an sich angebracht, vom Härtemodul oder seinem reziproken Wert, der Weichheit zu sprechen.

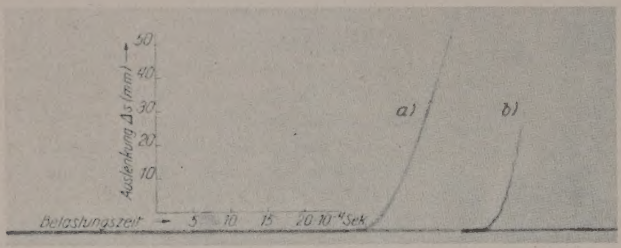


Fig. 4. Registrierkurven zweier Blindversuche bei 3 kg (a) bzw. 9 kg (b) Federkraft.

Das Vorhandensein dieser trägen Masse setzt der Verwendbarkeit des Instrumentes gewisse Grenzen, da sie zur Folge hat, daß jeder Meßvorgang durch eine mehr oder weniger schnell abklingende Schwingung eingeleitet wird. Im ersten kurzen Zeitraum nach der Auslösung ist daher die Bedingung einer konstanten Belastung nicht gegeben. Es wird von Fall zu Fall zu prüfen sein, von welchem Zeitpunkt ab diese Forderung annähernd erfüllt ist. Hier sei schon vorweggenommen, daß bei kautschukartigen Kunststoffen der Prüfkörper bereits innerhalb der ersten $^1/_{1000}$ Sekunde eine überwiegend konstante Belastung erfährt, so daß die Messungen mit $^1/_{1000}$ Sekunde beginnend ausgewertet werden können. Die Prüfkörper aus den geringer dämpfenden Gummisorten sind dagegen länger dauernden periodischen Belastungsschwankungen unterworfen. Immerhin läßt sich auch hier die Auswertung in einfacher Weise durchführen, wenn eine mittlere Belastung zugrunde gelegt wird. Als kürzeste auswertbare Belastungszeit konnte mit etwa $^1/_{100}$ Sekunde gerechnet werden. Zur Messung gelangten einerseits eine Reihe kautschukähnlicher Kunststoffe (Igelit, Mowital, Oppanol, Mowilith,Acronal) andererseits Vulkanisate natürlicher und künstlicher Kautschukarten (Naturkautschuk, Buna S, Buna SS, Perbunan).

Im folgenden soll zunächst an einem Beispiel das Verfahren der Auswertung ausführlicher geschildert werden. Fig. 5 zeigt einen Registrierstreifen, der von einem Prüfkörper aus Igelit mit 45 Proz. Trikresylphosphat als Weichmacher erhalten wurde. Die stark geschwärzte Grundlinie rührt von der Ruhestellung des Lichtzeigers her. Der Beginn der Belastung ist deutlich an der an einer Stelle plötzlich einsetzenden Auswanderung des Lichtpunktes zu erkennen. Die Festsetzung dieses Anfangspunktes dürfte auf diese Weise mit einer Genauigkeit von weniger als 10^{-4} Sekunden ausreichend sein, so daß man auf eine besondere Registrierung des Meßbeginns verzichten kann. Die deutlichen periodischen Helligkeitsschwankungen rühren von der Wechselstromfrequenz her. Sie dienten nebenbei zur Kontrolle der Tachometerangaben. Mit jedem Prüfmaterial wurden nun 3—4 Versuche bei verschiedenen Belastungen, jedoch gleichen Prüfkörperabmessungen, durchgeführt. Dabei sind die Belastungen so gewählt, daß die niedrigste eine noch gut meßbare Auslenkung auf dem Registrierstreifen ergibt, während die höchste einer Deformation des Prüfkörpers von nicht mehr als etwa 15 Proz. entspricht. Die Auslenkungen auf den Registrierstreifen wurden jeweils in bestimmten Abständen, entsprechend bestimmten Zeiten nach der Auslösung gemessen und in das Diagramm Fig. 6b als Funktion der Belastung eingetragen. Es ergaben sich so eine Anzahl Kurven gleicher Belastungszeit, die die Abhängigkeit der Zusammendrückung des Prüfkörpers bzw. der Auswanderung des Lichtpunktes von der aufgelegten Kraft darstellen.

Aus diesem Diagramm sind für eine mittlere Belastung P die Auslenkungen Δs entnommen und nach folgender Formel, die auf Gl. (3) zurückgeht, auf den reziproken Elastizitätsmodul $1/E$ (cm²/kg) umgerechnet[15]):

$$\frac{1}{E} = \frac{\Delta s \cdot q \cdot l_1}{P \cdot h \cdot l_2 \cdot 2}. \qquad (4)$$

Hierin bedeuten: Δs die Auslenkung des Lichtpunktes in Zentimeter; P die aufgelegte Last in

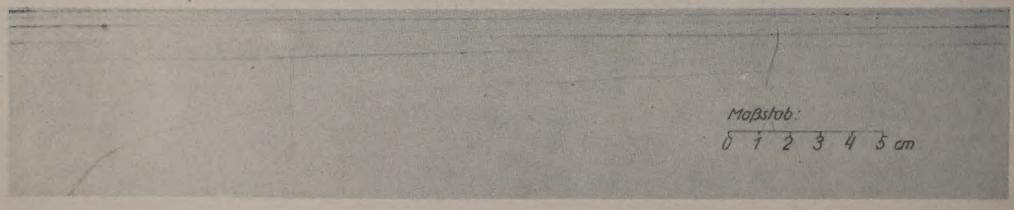


Fig. 5. Registrierkurve von Igelit mit 45 Proz. Trikresylphosphat. Prüfkörperabmessungen: Höhe 6,25 mm, Durchmesser 9,20 mm, Belastung 9 kg. Lichtzeigerlänge l_1 = 106 cm. Umdrehungszahl der Trommel 4000/min. Zeitskala 1 cm = $4{,}6 \cdot 10^{-4}$ sec.

[15]) Vgl. Fußnote 14, S. 3.

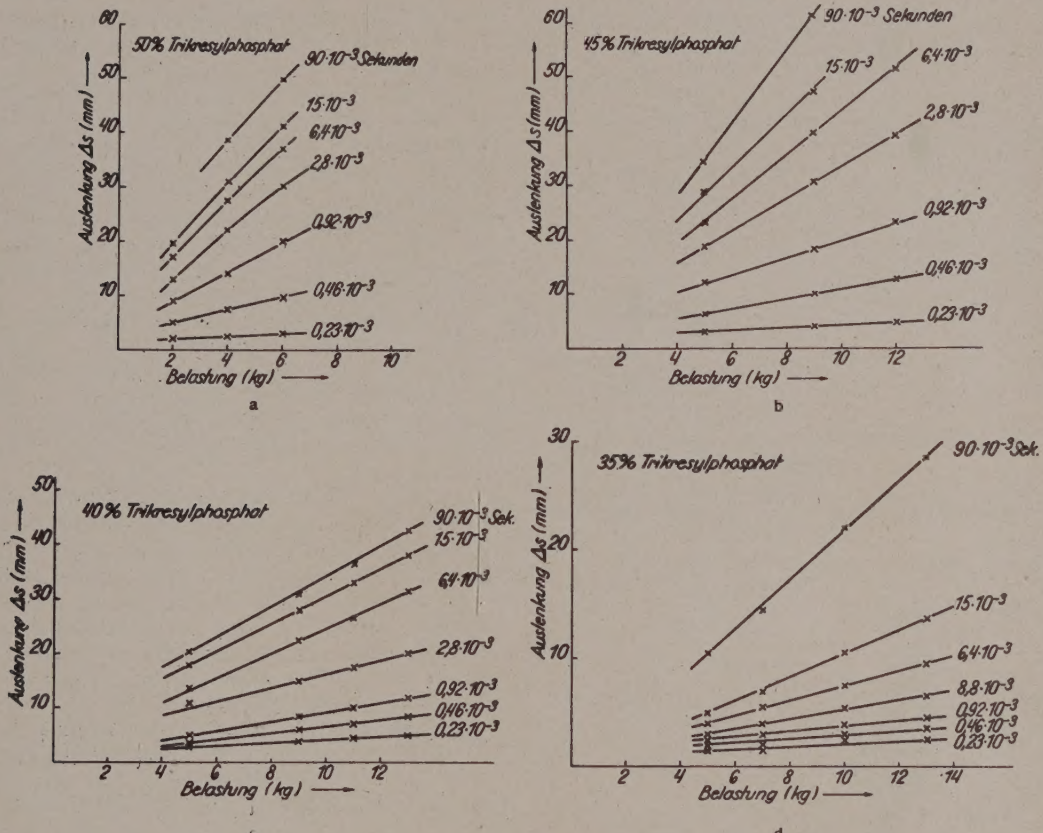


Fig. 6a—d

Igelit mit 50, 45, 40 und 35 Proz. Trikresylphosphat. Auslenkungen Δs, entnommen den Registrierstreifen, als Funktion der Belastung. Parameter: Belastungszeit.

Prüfkörperabmessungen in Millimeter:

	a	b	c	d
Höhe/Durchmesser:	5,70/9,32	6,25/9,23	6,81/5,65	5,65/4,53
Lichtzeigerlänge l_1 (cm):	115	106	115	115

Kilogramm; h die Höhe des Prüfkörpers in Zentimeter; l_1 die Hebellänge am Instrument (3,2 cm); l_2 die Lichtzeigerlänge in Zentimeter und q der Querschnitt des Prüfkörpers in Quadratzentimeter.

Diese $1/E$-Werte sind in Diagramm Fig. 7 gemeinsam mit den Ergebnissen an drei anderen Igelit-Weichmacherkombinationen, entnommen den Diagrammen in Fig. 6, aufgetragen.

Zur Vervollständigung dieses Bildes nach langen Belastungszeiten sind Ergänzungsmessungen mit dem Höppler-Konsistometer durchgeführt worden und ihre Ergebnisse ebenfalls in das Diagramm eingefügt (Werte von 1 Sekunde an aufwärts).

Wir kommen nunmehr auf die eingangs erwähnte Frage zurück, welche kürzeste Meßzeit noch mit der Forderung nach konstanter Belastung vereinbar ist. Zur Klärung soll am Beispiel der Igelitmischung mit 45 Proz. Weichmacher der Kraftverlauf zu Beginn der Belastung dargestellt werden. Zu diesem Zwecke ermittelten wir aus den Registrierkurven auf graphischem Wege den Verlauf der Deformationsgeschwindigkeit dh/dt mit der Belastungszeit. Durch nochmalige Differentiation ergab sich dann der Verlauf der Beschleunigung d^2h/dt^2 und aus ihm durch Multiplikation mit der trägen Masse $m = 36$ g die Korrekturkraft, die zur jeweils eingestellten Federkraft hinzuzufügen ist. Wie leicht einzusehen ist, wird diese Korrektur zunächst negativ sein, da ein Teil der Federkraft P zur Beschleunigung der Masse dient. Später bei der Abbremsung wird diese Federkraft eine entsprechende Erhöhung erfahren. Die so korrigierten Belastungen sind in Fig. 8 als Funktion der Belastungszeit aufgetragen. Das Diagramm enthält den Kraftverlauf für den mit 3, 5, 7, 9 und 12 kg Federkraft durchgeführten Versuch. Man erkennt, daß nach einem steilen Anstieg der Kraft, der sich

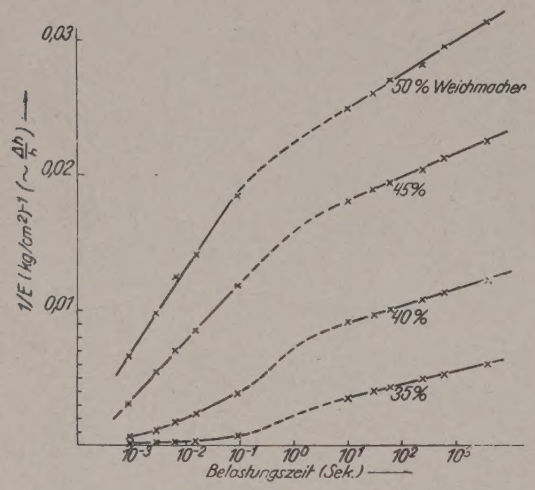


Fig. 7. Igelit mit 50, 45, 40 und 35 Proz. Trikresylphosphat. Reziproker Elastizitätsmodul als Funktion der Belastungszeit. Temperatur 20° C.

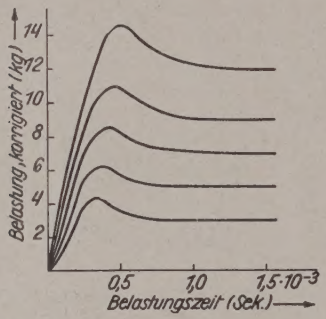


Fig. 8. Igelit mit 45 Proz. Trikresylphosphat. Kraftverlauf in der ersten tausendstel Belastungssekunde bei den Versuchen mit 3, 5, 7, 9 und 12 kg Federkraft.

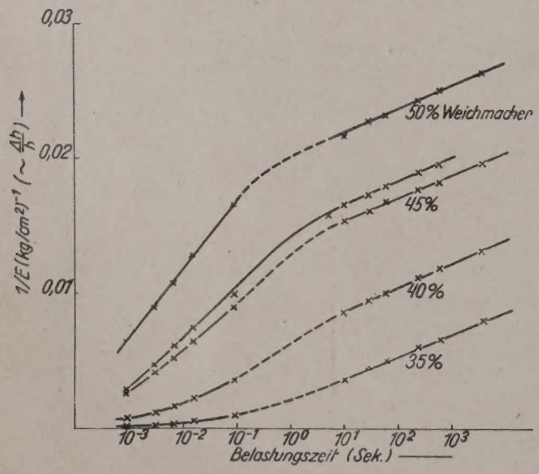


Fig. 9. Igelit mit 50, 45, 40 und 35 Proz. Mesamoll. Reziproker Elastizitätsmodul als Funktion der Belastungszeit. Temperatur 20° C.

etwa auf das erste Viertel der ersten $^1/_{1000}$ Sekunde erstreckt, im zweiten Viertel ein etwas schwächerer Abstieg auf den Normalwert erfolgt. Da ein gewisser Ausgleich zwischen der Wirkung der zu geringen Kraft im ersten Viertel mit der zu großen Kraft im zweiten Viertel anzunehmen ist, läßt sich folgern, daß nach Ablauf der ersten $^1/_{1000}$ Sekunde die Gesamtwirkung derjenigen einer konstant gehaltenen Belastung nahekommt. Der Meßwert bei 10^{-3} Sekunden dürfte daher, zumal wenn er sich in die Folge der späteren Meßpunkte zwanglos einfügt, brauchbar sein.

Daß letzteres zutrifft, entnimmt man der entsprechenden Kurve in Fig. 7. Auch für die Messungen an den übrigen Igelit-Weichmacherkombinationen sowie für die noch folgenden Ergebnisse an anderen Kunststoffen gilt der Befund, daß als erste verwertbare Meßzeit 10^{-3} Sekunden anzunehmen ist.

Um den Einfluß der Art des Weichmachers auf den aus Fig. 7 ersichtlichen charakteristischen Verlauf der Fließkurve festzustellen, wurde eine entsprechende Versuchsreihe unter Verwendung eines anderen Weichmachers (Mesamoll) durchgeführt. Die Auslenkungen Δs in Abhängigkeit von der Belastung wurden wiederum zunächst in Kurven gleicher Belastungszeit zusammengefaßt und aus ihnen die $1/E$-Werte für eine mittlere Belastung nach Gleichung (4) ermittelt. In Fig. 9 sind sie als Funktion der Belastungszeit dargestellt. Auch hier wurden ergänzend die im Höppler-Konsistometer durchgeführten Langzeitmessungen hinzugefügt. Da der Verbindung der Kurz- und Langzeitwerte miteinander gewisse Bedenken entgegenstanden, weil sie zwei verschiedenen Meßverfahren entstammen, wurde zur Kontrolle eine Messung mit dem beschriebenen Gerät bis auf 10 Minuten ausgedehnt. Die längeren Belastungszeiten wurden dabei mit Hilfe eines in den Strahlengang gestellten Momentverschlusses nach der Stoppuhr aufgezeichnet. Die so erhaltene durchgezogene Kurve in Fig. 9 zeigt, daß sie sich in ihrem charakteristischen Verlauf ganz der entsprechenden zusammengesetzten Kurve anpaßt. Da ihre Werte jedoch nicht einer Mittelwertsbildung entstammen, ist es erklärlich, daß sie in ihrer absoluten Lage etwas verändert liegt.

Die nun folgenden Ergebnisse an weichen Movitalmischungen wurden ausschließlich nach dem letzten Verfahren gewonnen. Der Kurvenverlauf der fünf verschieden weichen Einstellungen dieses Kunststoffes entspricht in seinen wesentlichen Merkmalen genau dem bisher erhaltenen Bild (Fig. 10).

Zu einer grundsätzlich verschiedenen Gestalt der Fließkurve führten die Messungen an den durch eine mangelhafte Formbeständigkeit ge-

kennzeichneten Kunststoffen Oppanol, Mowilith und Acronal (Fig. 11, 12 und 13)[16]).

Das diesen Körpern extrem entgegengesetzte Verhalten — höchste Formbeständigkeit — zeigen

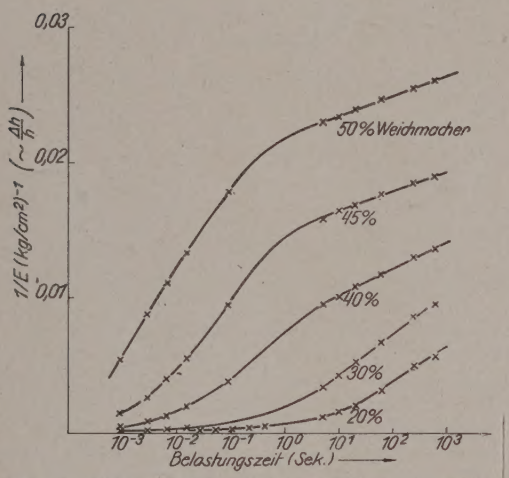


Fig. 10. Mowital mit 50, 40, 30, 20 und 15 Proz. Hexantriol. Reziproker Elastizitätsmodul als Funktion der Belastungszeit. Temperatur 20° C.

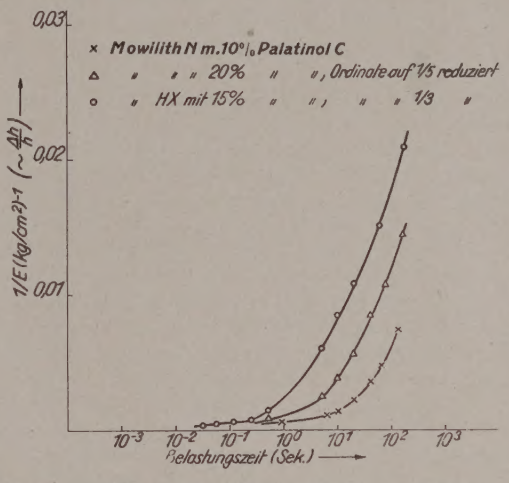

0,03
0,02
0,01
1/E (kg/cm²)⁻¹ (~ Δh/h)
× Mowilith N m. 10% Palatinol C
△ " " " 20% " " , Ordinate auf 1/5 reduziert
○ " HX mit 15% " " , " " 1/3 "
10⁻³ 10⁻² 10⁻¹ 10⁰ 10¹ 10² 10³
Belastungszeit (Sek.)

Fig. 12. Mowilith N und HX mit Palatinol C. Reziproker Elastizitätsmodul[16]) als Funktion der Belastungszeit. Temperatur 20° C.

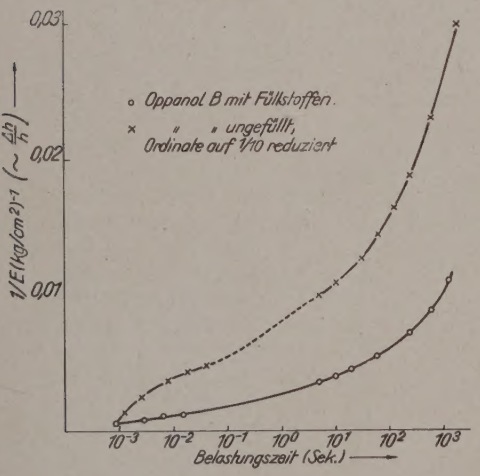


Fig. 11. Oppanol B gefüllt und ungefüllt. Reziproker Elastizitätsmodul[16]) als Funktion der Belastungszeit. Temp. 20° C.

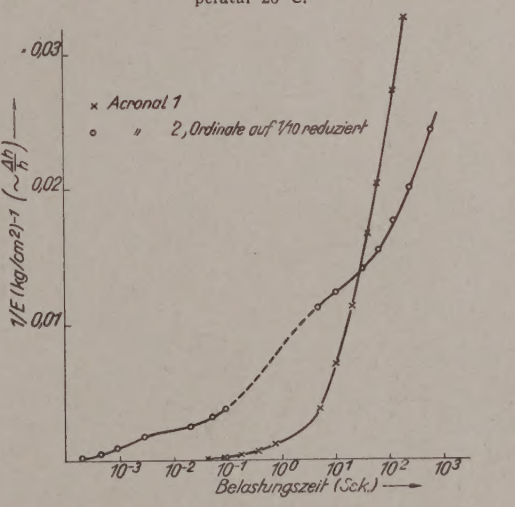


Fig. 13. Acronal 1 und 2. Reziproker Elastizitätsmodul[16]) als Funktion der Belastungszeit. Temperatur 20° C.

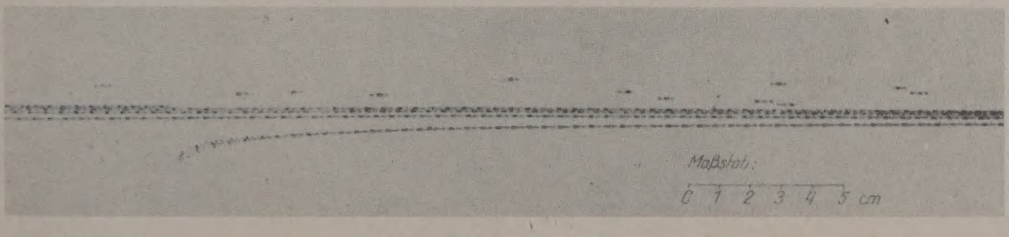


Fig. 14. Registrierkurve einer gefüllten Perbunanmischung. Prüfkörperabmessungen: Höhe 6,25 mm, Durchmesser 9,60 mm Belastung 4 kg. Lichtzeigerlänge l_1 = 104 cm. Umdrehungszahl der Trommel 79/min. Zeitskala 1 cm = 0,045 Sekunden. Einzelne Lichtmarken bei Belastungszeiten von 10 Sekunden an aufwärts.

[16]) Vgl. Fußnote 14, S. 3.

die vulkanisierten natürlichen und künstlichen Kautschuksorten, von denen einige charakteristische Vertreter auf ihre Fließeigenschaften untersucht wurden. Wie eingangs schon erwähnt, bedingt das wesentlich geringere Dämpfungsvermögen dieser Stoffe einen ausgeprägten Schwingungsvorgang zu Beginn der Belastung. Fig. 14 zeigt dies an dem Registrierstreifen einer gefüllten Perbunanmischung. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Registriertrommel wurde bei diesen Messungen erheblich herabgesetzt (ca. $U = 100$), um die mittlere Deformation bequem auf graphischem Wege erfassen zu können. Der damit verbundene Verzicht auf die Auswertung der sehr kurzen Belastungszeiten ($< 10^{-2}$) war andererseits gerechtfertigt, weil die relativ hohen Belastungsschwankungen im ersten kurzen Zeitraum der Forderung nach konstanter Belastung zu sehr entgegengestanden hätten. Von einer Belastungszeit von etwa 10^{-2} Sekunden an schien dagegen diese Forderung ausreichend erfüllt zu sein. Die Ergebnisse sind in Fig. 15 zusammengefaßt[17]).

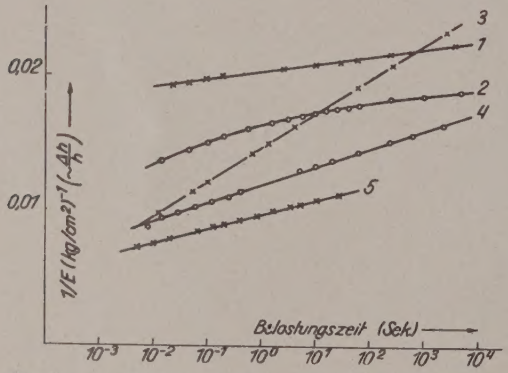


Fig. 15. Verschiedene Sorten vulkanisierten Kautschuks, gefüllt. Nr. 1 Naturgummi, Nr. 2 Buna S, Nr. 3 Perbunan, Nr. 4 Buna SS, Nr. 5 Buna S/SS. Reziproker Elastizitätsmodul als Funktion der Belastungszeit. Temperatur 20° C.

Diskussion der Ergebnisse.

Den idealkautschukelastischen Stoffen liegt nach den Vorstellungen W. Kuhns ein Relaxationszeitenspektrum zugrunde, das nur an extrem kurzen und extrem langen Zeitpunkten je eine Häufungsstelle besitzt[18]). Fig. 16 zeigt schematisch die Fließkurve eines solchen Systems. Die beiden Gruppen von Zusammenhaltsmechanismen sind dabei mit ihren Schwerpunkten etwa durch die Wertepaare $E_1 = 10^{11}$ dyn/cm², $\lambda_1 = 10^{-7}$ sec und $E_2 = 10^7$ dyn/cm², $\lambda_2 = 10^{+8}$ sec festgelegt. Zone III enthält den Bereich, den unser

[17]) Die Mischungszusammensetzung ist nicht einheitlich. Die Fließkurven sind daher untereinander nicht streng vergleichbar.

[18]) W. Kuhn, loc. cit.

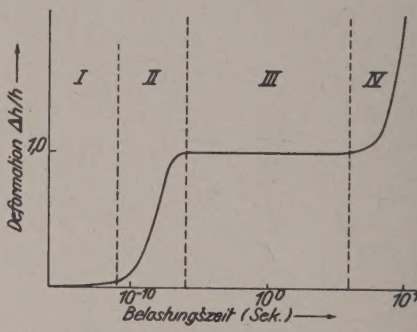


Fig. 16. Fließkurve eines idealen Kautschuks. Deformation in Abhängigkeit von der Belastungszeit.

Instrument zu untersuchen gestattet. Die molekulartheoretische Vorstellung, die Kuhn diesem formal beschreibenden Modell zugrunde legt, gipfeln in den bekannten Begriffen der mikro- und makrobrownschen Bewegung. Bei normaler Temperatur und für eine mittlere Beanspruchungszeit geltend (Zone III), ist die mikrobrownsche Bewegung frei, d. h. kleinste Molekülabschnitte können eine weitgehend ungehinderte Bewegung ausführen. Die makrobrownsche Bewegung dagegen ist unterbunden, d. h. das Fadenmolekül als Ganzes ist in seiner Umgebung so verankert, daß es seine mittlere Lage trotz Temperaturbewegung und äußerer Deformation unverändert beibehalten muß. Mit kürzer werdender Belastungszeit erreichen wir in Zone II ein Gebiet, in dem die mikrobrownsche Bewegung der angelegten äußeren Kraft in zunehmendem Maße Widerstand entgegensetzt, der in Zone I schließlich bis zur Unnachgiebigkeit gegen diese kurzen Kraftimpulse angewachsen ist. Zone IV ist gekennzeichnet durch ein allmähliches Freiwerden der makrobrownschen Bewegung.

Zu einem festen Bestandteil unseres heutigen Wissens über die Kautschukelastizität gehört außerdem die Erkenntnis, daß die bei der Deformation auftretenden Spannungen vorwiegend kinetischer Natur sind[19, 20, 21]). Nicht aufgespeicherte potentielle Energie, die ihren Sitz in Abstandsänderungen der Atome hat, wie bei einer verformten Stahlfeder, sondern die Streckung der Molekülknäuel in eine statistisch unwahrscheinlich längliche Gestalt unter Ausnutzung freier Drehbarkeiten um die Valenzwinkel und ohne Änderung der inneren Energie bedingt die Tendenz zur Rückkehr in die ursprüngliche Lage. Ein mit dieser Theorie in Einklang stehender thermi-

[19]) E. Wöhlisch, Verh. Physik. Med. Ges. Würzburg N. F. **51**, 53 (1926).

[20]) K. H. Meyer und Ferri, Helv. chim. Acta **18**, 570 (1935).

[21]) E. Guth und H. Mark, Mh. Chemie **65**, 93 (1935).

scher Effekt, nämlich das proportionale Ansteigen der Spannung eines gedehnten Kautschukstückes mit der absoluten Temperatur kann tatsächlich an schwach vulkanisiertem ungefülltem Naturkautschuk beobachtet werden[22]).

W. Kuhn hat in einer ausführlichen Rechnung dargelegt, wie man unter diesem Gesichtspunkt einen quantitativen Zusammenhang zwischen Molekülläge und Elastizitätsmodul finden kann[23]). Er ging dabei von der Ermittlung der Wahrscheinlichkeit dafür aus, daß das Molekülende in einem Abstand r bis $r + dr$ vom Molekülanfangspunkt entfernt liegt. Es ergibt sich, daß der Zustand die größte Wahrscheinlichkeit besitzt, bei dem die Molekülenden eine mittlere Entfernung voneinander aufweisen. Diese Entfernung wird die häufigste sein. Bei der Dehnung des Körpers erfahren die Molekülknäuel in Richtung der Zugkraft eine Verlängerung, die von einer entsprechenden Querkontraktion begleitet ist. Mit ihr wird auch der Abstand der Molekülenden voneinander vergrößert, zumindest ihr Vektor in Zugrichtung. Der überwiegende Teil der Moleküle gerät damit in einen Zustand geringerer Wahrscheinlichkeit, geringerer Entropie. Die Erreichung dieses Zustandes muß mit Arbeitsaufwand verbunden sein, die Deformation muß somit eine Gegenkraft überwinden[24]).

Wie Fig. 15 zeigt, weichen reale Kautschuksorten von den in Fig. 16 dargestellten idealen Verhalten in bestimmter Weise ab. Wir erhalten nahezu geradlinige, aber mehr oder weniger stark geneigte Kurvenstücke. Die Interpretation dieses Befundes im Sinne des Kuhnschen Modelles besagt, daß der Raum zwischen den beiden Häufungsstellen nicht leer ist, sondern mit Zusammenhaltsmechanismen in kontinuierlicher Verteilung angefüllt sein muß. Der geradlinige Verlauf der $1/E$-Werte mit dem log der Zeit, den unsere Versuche wegen der Einbeziehung auch der kurzen Meßzeiten (< 1 Sek.) klar zum Ausdruck bringen, zeugt von einer gesetzmäßigen Verteilung in diesem Bereich. Die Lage der vermutlichen Häufungsstellen an beiden Enden dieses Bereiches lassen unsere Versuche jedoch nicht erkennen. Zur Feststellung einer unteren Gruppe von Zusammenhaltsmechanismen, die uns hier in erster Linie interessiert, müßte der Meßzeitbereich nach kurzen Zeiten hin erheblich erweitert werden, eine Maßnahme, die apparativ[25]) nicht durchführbar war. Es erscheint aber im Hinblick auf die starke Neigung unserer realen Fließkurven fraglich, ob sie jemals in einem unteren Bereich ein noch steileres Absinken gegen die Zeitachse zeigen würden, wie es der Vorstellung Kuhns über das ideal elastische Verhalten entspricht[26]). Nur im Falle des Naturkautschuks, der dem idealen Verhalten ziemlich nahekommt (Kurve 1) erlaubt ein indirekter Schluß eine Aussage über das Aussehen der Fließkurve bei kürzeren Belastungszeiten. Würde man nämlich die Kurve bis zum Schnitt mit der Zeitachse geradlinig verlängern, so würde erst bei etwa 10^{-33} Sekunden (dem Schnittpunkt) eine absolute Erstarrung eingetreten sein. Demgegenüber muß man jedoch annehmen, daß bereits bei etwa 10^{-12} Sekunden die kürzeste Relaxationszeit unterschritten ist[27]). Wir schließen daraus, daß die Fließkurve in einem unteren Zeitbereich stärker gegen die Zeitachse zustrebt. Ob dieses Absinken plötzlich oder allmählich erfolgt, bleibt jedoch unerkannt.

Das mit dieser Fragestellung aufgeworfene Problem lautet: Haben wir bei kautschukartigen Körpern überhaupt eine ausgeprägte untere Häufungsstelle im Relaxationszeitenspektrum und ist die Mikrobewegung gegen die Makrobewegung in ihrer Funktionsweise deutlich abgegrenzt oder nicht.

In einer früheren Abhandlung[28]) konnte gezeigt werden, daß gewisse kautschukähnliche Kunststoffe bereits in dem unserer Messung zugänglichen Zeitbereich ein erhebliches Verstrammen mit abnehmender Belastungszeit zeigen. Der nähere Verlauf der Fließkurve ließ sich dort noch nicht ermitteln. Hierüber unterrichten jetzt die Fig. 7, 9 und 10, die das Fließverhalten des weichmacherhaltigen Igelits und Mowitals zeigen. Wir erkennen, daß die weichmacherarmen Einstellungen Fließkurven ergeben, die, aus der Zeitachse mit zunehmender Steigung anwachsend, bald in einen geradlinigen Teil mit bestimmter Neigung übergehen. Mit zunehmendem Weichmachergehalt verwandelt sich dieses Bild über einige Zwischenstufen in ein grundsätzlich anderes. Nach anfänglich steilem, nahezu geradlinigem Anstieg verläuft die Kurve über ein kurzes Zwischenstück in einen schwächer geneigten geradlinigen Teil. Damit ergibt sich eine deutliche Zweiteilung der

[22]) K. H. Meyer und Ferri, loc. cit.

[23]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **76**, 258 (1936).

[24]) Den quantitativen Zusammenhang zwischen Elastizitätsmodul E und Molekulargewicht M drückt folgende Formal aus:

$$E = \frac{7\,R\,T\,\varrho}{M}\,.$$

ϱ ist die Dichte des Materials.

[25]) Eine Erweiterung um 1 Zehnerpotenz nach kurzen Zeiten ließe sich noch durchführen.

[26]) Aus den Registrierkurven läßt sich über das in Fig. 15 dargestellte Ergebnis hinaus entnehmen, daß ein solches steiles Absinken oberhalb 10^{-4} Sek. nicht stattfindet.

[27]) Die Relaxationszeiten der Dipolorientierung niedrig viskoser Flüssigkeiten liegen im Bereich um 10^{-12} Sek.

[28]) W. Brenschede, Kolloid-Z. **101**, 64 (1942).

Kurve. Das Zusammenwirken zweier molekularer Fließmechanismen, deren jeder in dem ihm zugehörigen Belastungszeitbereich das äußere Fließverhalten bestimmt, ist hiermit erstmalig experimentell erwiesen. Ob sich diese Erkenntnis aber im Sinne der Kuhnschen Vorstellungen von der mikro- und makrobrownschen Bewegung auf alle kautschukartigen Körper übertragen läßt, erscheint fraglich, wenn man bedenkt, daß offenbar erst die Gegenwart großer Mengen eines Weichmachers diese scharfe Aufspaltung in zwei verschiedene Bewegungsvorgänge bewirkt. Von dieser letzten Tatsache ausgehend, wollen wir versuchen, die molekularen Vorgänge zu analysieren. Man denkt modellmäßig zunächst an die Vorstellung von der Struktur eines Geles als einer Matraze aus Stahlfedern mit einer eingelagerten, leicht beweglichen Flüssigkeit. Der Matraze entspricht das Knäuelwerk der Fadenmoleküle, in das der Weichmacher als auflockerndes und die Bewegung bremsendes Medium eingefügt ist.

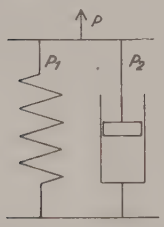


Fig. 17. Modell zur Struktur eines Geles. Summierung einer elastischen (P_1) und einer viskosen (P_2) Teilkraft.

Dieser Vorstellung liegt das einfache Modell in Fig. 17 zugrunde, an dem man die mechanischen Eigenschaften studieren kann[29]). Wie verhält sich dieses Modell nun unter der Einwirkung einer konstanten Kraft P? Die auf das elastische Element wirkende Teilkraft P_1 sei $P_1 = k_1 \cdot h$, worin h die Elongation und k_1 die Proportionalitätskonstante bedeuten (Hookesches Gesetz). Das viskose Element nimmt die Kraft

$$P_2 = k_2 \cdot dh/dt$$

auf (k_2 = Reibungskonstante, Newtonsches Gesetz). Die Gesamtkraft P setzt sich also wie folgt zusammen:

$$P = k_1 \cdot h + k_2 \cdot dh/dt.$$

Die Integration unter Berücksichtigung der Randwerte $t = 0$, $h = 0$ liefert:

$$t = k_1/k_2 \ln \frac{P}{P - k_2 h}. \qquad (5)$$

Nach Einsetzen der Werte $k_1 = 1$, $k_2 = 1$, $P = 1$ ergibt sich der in Fig. 18 gezeigte Verlauf der Elongation h als Funktion von log Zeit (ausgezogene Kurve). Drückt man h in Einheiten von P/k_2 aus, so ist die Kurve bis auf eine Parallelverschiebung in Richtung der Zeitachse je nach Wahl des k_1/k_2-Wertes festgelegt.

Um dem tatsächlichen Fließverhalten der weichmacherreichsten Mischungen in den Fig. 7, 9 und 10 näherzukommen, wollen wir uns das Modell jedoch noch dahingehend abgeändert denken, daß die Spannung der Feder einem bestimmten komplizierten Relaxationsvorgang unterliegt, welcher zu der gestrichelt gezeichneten Kurve führt. Der Relaxationsvorgang wird zu verifizieren sein durch den Austausch der Feder in Fig. 17 gegen eine Reihe Maxwellscher Mechanismen geeigneter Relaxationszeiten in der in Fig. 1b gezeigten Schaltung. In der Ausdrucksweise des Relaxationszeitenspektrums bedeutet dies eine kontinuierliche Verteilung von elastischer Substanz im Zeitbereich oberhalb einer Sekunde. Der steile Kurvenbeginn wird durch diese Abänderung sicher nicht merklich berührt, da er im wesentlichen durch das viskose Element unseres Modells bestimmt wird.

Ein Vergleich der so gewonnenen theoretischen Fließkurve mit den praktischen rechtfertigt unsere Modellvorstellung jedoch nur als recht grobe Annäherung. Ein bedeutsamer Unterschied zwischen beiden Kurvenbildern besteht ferner noch in der Form des ansteigenden Astes. Die praktischen Fließkurven bei einem Weichmachergehalt von 50 Proz. zeigen einen nahezu geradlinigen Verlauf über zwei Zehnerpotenzen der Zeit, während die theoretische Kurve in diesem Bereich nahezu exponentiell ansteigt, entsprechend der Tatsache, daß in unserem einfachen Modell zu Beginn der Belastung das viskose Element bestimmend ist für die Deformationsgeschwindigkeit. Das Verhalten des viskosen Elementes allein, ohne die Mitwirkung der Feder, gibt zum Vergleich die punktierte Kurve in Fig. 18 wieder (Newtonsches Fließen).

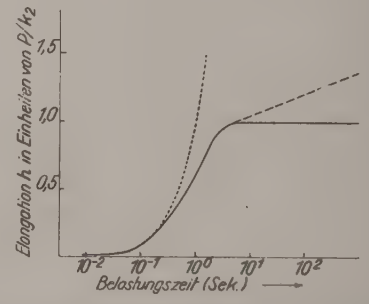


Fig. 18. Fließverhalten des Modelles in Fig. 17 unter konstanter Belastung (ausgezogene Kurve). Gestrichelte Kurve unter Zugrundelegung einer Korrektur am Modell zwecks Angleichung an das tatsächliche Verhalten. Punktierte Kurve gibt das Fließverhalten des viskosen Elementes allein wieder.

Als ein weiteres und noch überzeugenderes Kriterium für die Unzulänglichkeit unseres einfachen Modelles mögen einige frühere Versuche des Verfassers über das Verhalten dieser Kunststoffe unter der Einwirkung kurzzeitiger Belastungen durch fallende Gewichte herangezogen wer-

[29]) Vgl. R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938). Dortselbst weitere Literaturangaben.

den[30]). Ein wichtiges Ergebnis bildete der allgemeine Befund, daß Körper dieser Art selbst bei so kurzen Beanspruchungen in der Größenordnung von 10^{-3} Sekunden sich rein elastisch verhalten. Ihre Deformation unter der Wucht des fallenden Gewichtes gehorcht der Formel:

$$m \cdot g \cdot H = E/2 \cdot \Delta h^2 \cdot q/h, \qquad (6)$$

worin m das Fallgewicht, g die Erdbeschleunigung, H die Fallhöhe, E den Elastizitätsmodul, Δh die Zusammendrückung (Deformation), q den Probenquerschnitt und h die Probenhöhe bedeuten.

Ist somit die Fallenergie bestimmend für das Maß der Zusammendrückung Δh ($\Delta h \sim v \cdot \sqrt{m}$), so fordert hingegen das Modell (Fig. 17) für kurze Belastungszeiten den entscheidenden Einfluß des Impulses ($\Delta h \sim k \cdot t \sim v \cdot m$) als des Produktes aus Kraft und Einwirkungszeit. Fig. 19 veran-

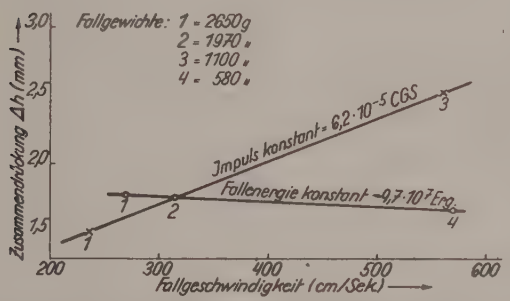


Fig. 19. Mowital mit Weichmacher. Zusammendrückung der Probe unter der Wucht des fallenden Gewichtes in Abhängigkeit von der Fallgeschwindigkeit. Je eine Versuchsreihe unter Konstanthaltung des Impulses und der Fallenergie bei Veränderung des Gewichtes. Probenhöhe 5,5 mm, Durchmesser 8,3 mm.

schaulicht dagegen noch einmal das wirkliche Verhalten eines Versuchskörpers aus weichgemachtem Mowital. Die Zusammendrückung Δh ist als Funktion der Fallgeschwindigkeit v unter Anwendung verschiedener Fallgewichte dargestellt. Je eine Versuchsreihe unter Konstanthaltung der Fallenergie und des Impulses zeigen eindringlich, daß nur die Einhaltung einer gleichen Fallenergie zu gleichbleibender Deformation führt.

Diese Erkenntnis führte uns damals auf den Begriff eines mit der Einwirkungszeit veränderlichen Elastizitätsmoduls[31]). Er besagt, daß man den Kunststoff unter gewissen einschränkenden Bedingungen charakterisieren kann durch einen Elastizitätsmodul, der je nach Länge der Belastungszeit verschiedene Werte annimmt (abnehmend mit der Belastungszeit).

Das hier herangezogene einfache Modell wird diesem eigentümlichen Verhalten bei den kurzen Beanspruchungszeiten nicht gerecht[32]). Wir müssen es offenbar weitergehend abändern und auch das viskose Element durch eine Gruppe von Maxwellschen Mechanismen ersetzen, die mit Relaxationszeiten in dieser Größenordnung behaftet sind. Mit dieser zweiten Modifikation haben wir nunmehr über den gesamten Meßzeitbereich eine kontinuierliche Verteilung von Zusammenhaltsmechanismen erreicht. Die saubere Trennung der Gesamtkraft in eine viskose und eine elastische Teilkraft, wie sie in der Kuhnschen Darstellungsweise zum Ausdruck kommt, wenn im Relaxationszeitenspektrum zwei Häufungsstellen durch eine Leerstelle verbunden sind (vgl. Fig. 17), müssen wir hier aufgeben. Die geschlossene Folge der Maxwellschen Mechanismen läßt sich jedoch noch klar und deutlich in zwei verschiedene Gruppen scheiden, deren jede in dem ihr zugehörigen Meßzeitbereich das Gesetz der Relaxation vorschreibt. Von dieser präzisierten Modellbetrachtung gelangen wir nun zu der folgenden Vorstellung über die molekularkinetischen Vorgänge bei der Deformation.

Die beiden grundlegenden Voraussetzungen für das Auftreten der Kautschukelastizität, nämlich freie Drehbarkeit der Molekülketten um ihre C—C-Bindungen und freie Beweglichkeit der Kettenglieder benachbarter Moleküle gegeneinander, müssen mit abnehmender Beanspruchungszeit immer mehr entfallen. Beide Bewegungsvorgänge erfordern das Überschreiten von Potentialschwellen. Mit zunehmender Deformationsgeschwindigkeit werden daher Rotation und Translation — gleichbleibende thermische Energie der Moleküle vorausgesetzt — nur einem zunehmenden äußeren Zwange folgen, bis bei genügend kurzzeitiger Belastung beide Freiheiten praktisch „eingefroren" sind. In den beiden deutlich hervortretenden Abschnitten der Fließkurve sehen wir nun in zeitlicher Folge das Freiwerden der Rotation und Translation. Je nachdem die Behinderung durch gehemmte Rotation (innere Hemmung) bzw. Translation (äußere Hemmung) am größten ist, bestimmt dieser oder jener Vor-

[30]) W. Brenschede, Kolloid-Z. **101**, 64 (1942).
[31]) W. Brenschede, loc. cit.
[32]) Praktisch dasselbe Modell (Fig. 17) liegt neueren Vorstellungen von Alexandrov und Lazurkin (Acta Physicochimica URSS. **12**, 647, 1940) zugrunde, da sie die Deformation unter konstanter Belastung als Funktion der Zeit darstellen nach:

$$D = D_{el.} + D_{h.el.\infty} \cdot \left(1 - e^{-t/\tau}\right).$$

Der erste Summand stellt den Anteil der elastischen Deformation dar, der von der Abstandsänderung der Atome herrührt und normalerweise (im nicht eingefrorenen Zustand) gegenüber dem hochelastischen Anteil $D_{h.el.}$ zu vernachlässigen ist.

Dieser zweite Summand ist identisch mit unserer Deformation h in Gl. (5), wenn wir

$$D_{h.el.\infty} = P/k_2 \quad \text{und} \quad \tau = k_1/k_2$$

setzen. Die mathematische Behandlung gleicht derjenigen der monomolekularen Reaktionen, wenn man unter τ die mittlere Lebensdauer der zerfallenden Moleküle versteht. Wir haben oben gezeigt, daß dieses Modell zur Erklärung unserer Messungen nicht ausreicht.

gang ausschließlich die Deformationsgeschwindigkeit.

Wir wollen nun im einzelnen sehen, wie sich diese Auffassung mit den Ergebnissen unserer Messung, insbesondere mit dem abgewandelten Modell in Einklang bringen läßt. Ein naheliegendes Verfahren[33]), die gehemmte Rotation und Translation der Wirkungsweise eines viskosen Elementes in der in Fig. 17 gezeigten Schaltung gleichzusetzen, das lediglich die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen äußerer Belastung und Rückstellkraft verzögert, ist mit unsern Ergebnissen nicht vereinbar. Diese erfordern vielmehr die Annahme rein elastischer, mit der Zeit veränderlicher Gegenkräfte. In Anlehnung an die kinetische Deutung der Kautschukelastizität nehmen auch wir an, daß durch die Dehnung des Körpers die Molekülfäden eine statistisch unwahrscheinliche Gestalt erlangen, die zur Ursache einer elastischen Gegenkraft wird. Wesentliche Beachtung muß jedoch der Frage geschenkt werden, wie die außen angelegten Kräfte das einzelne Fadenmolekül angreifen. Völlig freie Translation würde ein ungehindertes Abgleiten aller Molekülfäden voneinander zur Folge haben. Die immerhin erstaunliche Formbeständigkeit auch der nicht vulkanisierbaren Kunststoffe zeigt aber, daß viele Verknüpfungen und Haftstellen das Molekülknäuel zusammenhalten. Wir folgern daraus, daß beim Dehnen des Körpers primär die zwischen solchen Verknüpfungsstellen liegenden Molekülteile eine Streckung in Richtung der Kraft erleiden. Für die Ermittlung des Entropieeffektes zur Berechnung der elastischen Gegenkraft ist diese Feststellung wichtig. Der Ordnungszustand ist ein sehr viel höherer, wenn man nicht nur vorschreibt, daß die Molekülenden auseinandergezogen werden, sondern auch kleinere Molekülbezirke von der Größe der Entfernung zweier Verknüpfungsstellen eine prozentual gleich große Streckung in Dehnungsrichtung erleiden. Im ersten Falle besitzt das Molekül in der Gestaltung seiner Fadenform größte Freiheit, im zweiten Falle werden ihm zusätzliche Forderungen gestellt. Der Kuhnsche Ansatz ist im Prinzip auf diese modifizierte Vorstellung zu übertragen, nur muß man nunmehr nach der Wahrscheinlichkeit dafür fragen, daß zwei benachbarte Verknüpfungsstellen eines Moleküls einen zwischen r und $r + dr$ liegenden Abstand haben. Je enger diese Knotenpunkte längs der Kette beieinander liegen, desto größer wird die elastische Kraft sein, die durch die Dehnung erzeugt wird[34]).

[33]) In dieser Weise gehen D. D. Eley und auch R. F. Tucket (Trans. Farad. Soc. 38, 299 bzw. 310, 1942) vor, indem sie sich auf die Ergebnisse von Alexandrov und Lazurkin stützen (s. Fußnote 32, S. 11).

Über die Art, die Verteilung und die Zahl solcher Verknüpfungsstellen, die ihre Ursache nicht in hauptvalenzartigen Brückenbindungen haben, fehlen uns zunächst nähere Kenntnisse. Für unsere Betrachtung ist jedoch lediglich die Feststellung entscheidend, daß diese Verknüpfungsstellen von begrenzter Lebensdauer sind. Deshalb wird ein durch nur wenige solcher Verankerungen gehaltenes kleineres Molekülteil die plötzlich erlittene Streckung im Mittel nur kurz beibehalten. Der Ordnungszustand, der sich daraus ergibt, daß alle diese kleineren Molekülteile gleichmäßig ausgerichtet und gestreckt werden, ist vergleichsweise sehr hoch. Er liefert damit einen hohen, aber schnell abklingenden Spannungsanteil. Sehr viel längere und damit sehr viel öfter verankerte Molekülabschnitte ergeben durch eine prozentual gleich große Ausrichtung und Streckung ihrer Endpunkte einen geringen Spannungsbeitrag, der naturgemäß mit einer wesentlich längeren Relaxationszeit behaftet ist. Auf diese Weise gewinnen wir eine Skala wachsender Elastizitätsmoduln, denen abnehmende Relaxationszeiten zugeordnet sind.

Damit haben wir für den Bereich der längeren Beanspruchungszeiten unserem modifizierten Modell eine molekularkinetische Vorstellung zugrunde gelegt. Sie besagt zwar mit anderen Worten, daß mit kürzer werdender Belastungszeit eine zunehmende translatorische Hemmung sich bemerkbar macht. Doch bedeutet dies keineswegs, daß die Voraussetzung für die Deutung der Kautschukelastizität als Entropieeffekt, die in der Freiheit der mikrobrownschen Bewegung gesehen wird, immer mehr verlorengeht. Lediglich die „kinetisch wirksame" Molekülläng[35]) wird immer kleiner und damit der Elastizitätsmodul immer höher. Schließlich wird mit weiter abnehmender Belastungszeit, und das zeigen die Versuche deutlich, eine andere Art der Hemmung bestimmend für das deformationsmechanische Verhalten, das seinen Ausdruck jetzt in dem steil abfallenden Ast der Fließkurve findet. Wir sehen darin eine gegenüber der äußerst kurzen Inanspruchnahme erlahmende innere Beweglichkeit der Fadenmoleküle, ein Schwinden der rotatorischen Freiheit. Unterstützt wird diese Ansicht durch die Tatsache, daß, wie Fig. 7, 9 und 10 zeigen, der Beginn

[34]) Nur für den Fall des vulkanisierten Kautschuks, bei dem eine hauptvalenzartige Vernetzung vorliegt, sieht Kuhn den zwischen zwei Brücken liegenden Molekülteil als die kinetisch wirksame Molekülläng an. In allen übrigen Fällen (unvulkanisierter Kautschuk, thermoplastische Kunststoffe) soll die tatsächliche Molekülläng in die Rechnung eingehen. Vgl. Diskussionsbemerkung W. Kuhn, Z. Elektrochem. 45, 208 (1939).

[35]) Das heißt, das in die Formel Fußnote 24, S. 9, einzusetzende Molekulargewicht M.

des steil abfallenden Astes unabhängig vom Weichmachergehalt ist. Nur die auf freier Rotation beruhende Beweglichkeit dürfte andererseits vom Weichmacher unbeeinflußt bleiben.

In diesem Belastungszeitbereich sind die Rückstellkräfte überwiegend potentieller Natur, sie sind bedingt durch Änderung von Valenzwinkel und Atomabstand. Unsere Modellbetrachtungen ergaben oben, daß auch hier die der Deformation entgegenstehenden Kräfte nicht wie nach Fig. 17 viskoser Art sind, sondern ebenso eine Zerlegung in eine Stufenfolge wachsender E-Moduln abnehmender Relaxationszeiten fordern wie im Bereich der längeren Belastungszeiten. Diese Zerlegung in Teilkräfte ist hier jedoch nicht so anschaulich durchzuführen. Immerhin kann man sich vorstellen, daß die Deformation kürzerer Molekülbereiche größere Valenzwinkeländerungen erfordert als diejenigen längerer Bereiche, und erstere mit kürzeren Relaxationszeiten behaftet sind als letztere.

Die Erklärung für das Verhalten der weichmacherarmen, harten Mischungen, die keine ähnliche Aufspaltung ihrer Fließkurven zeigen, dürfte darin liegen, daß hier bereits bei längeren Belastungszeiten die translatorischen Hemmungen so stark geworden sind, daß das Einsetzen der rotatorischen Hemmungen keine merkbare Verstrammung mehr bedeutet. Erst mit höherem Weichmacheranteil wird die äußere (translatorische) Beweglichkeit so frei, daß eine mangelhafte innere (rotatorische) Beweglichkeit zur Geltung kommen kann.

Auf das Fließverhalten der vulkanisierten Kautschuksorten zurückkommend, die durch ihre innere Weichmachung gekennzeichnet sind, läßt sich nicht mit Sicherheit eine ebensolche Aufspaltung in zwei verschiedene Bewegungsvorgänge voraussagen. Denkbar wäre auch ein gleichzeitiges Auftreten rotatorischer und translatorischen Hemmungen. Hier müßte, um eine Entscheidung zu treffen, der Belastungszeitbereich erheblich nach unten erweitert werden.

Unsere eingangs gestellte Frage ist nun dahingehend zu beantworten, daß kautschukartige Stoffe mit äußerer Weichmachung zwei deutlich unterscheidbare molekulare Beweglichkeiten besitzen, die als „inneres" und „äußeres" Fließen im deformationsmechanischen Verhalten in Erscheinung treten. Sie schließen zeitlich aneinander an. Modellmäßig gesehen hat daher das Relaxationszeitenspektrum keine isoliert stehende untere Häufungsstelle, sondern klingt stetig ab, wobei lediglich das Gesetz des Abklingens bei einer gewissen Relaxationszeit wechselt. Bei kautschukartigen Stoffen ohne äußere Weichmachung (vulkanisierter Kautschuk) ist zunächst kein Grund zur Annahme einer deutlichen Trennung in zwei Fließmechanismen vorhanden.

Für eine spätere Berechnung der Fließkurven an Hand unserer Vorstellungen wollen wir schon hier auf einen Umstand hinweisen, der die Zuhilfenahme des Maxwell-Kuhnschen Modelles nicht ohne weiteres gestattet. Beim Vergleich von Wirklichkeit und Modell stellen wir nämlich fest, daß die am Modell zum Ausdruck kommende Unabhängigkeit der einzelnen Zusammenhaltsmechanismen in den molekularen Vorgängen nicht gegeben ist. Jeder über einen bestimmten kleinsten Bereich ausgedehnte (höhere) Ordnungszustand schließt hier alle auf größere Bereiche bezogenen (niedere) Ordnungszustände in sich ein, so daß die elastische Gegenkraft, die man aus dem höheren Ordnungszustand errechnet, nicht noch durch diejenige aus allen niederen ergänzt wird. Nicht so am Modell: Ein Zusammenhaltsmechanismus einer bestimmten Relaxationszeit, die durch die Beanspruchungsdauer gerade noch nicht überschritten ist, wirkt nicht allein mit seiner eigenen elastischen Kraft der Deformation entgegen, sondern gleichzeitig auch sämtliche Mechanismen höherer Relaxationszeiten. Will man eine anschauliche Zuordnung von Modell und Wirklichkeit erreichen, d. h. jedem über einen bestimmten Bereich erstreckten Ordnungszustand einen Teilmechanismus zuordnen, so müßte man das Modell so einrichten, daß nur jeweils ein Teilmechanismus neu in Aktion tritt, nämlich derjenige, dessen Relaxationszeit gerade eben durch Belastungszeit erreicht wird. Für die bloße Beschreibung dieser Erscheinungen kann man sich diese Abänderung jedoch ersparen, zumal sie das Modell komplizierter gestalten würde.

Es sei noch kurz das Fließverhalten der weniger formbeständigen Kunststoffe besprochen (Fig. 11, 12 und 13). Beim Vergleich mit dem bisher behandelten Typ neigt man zur Ansicht, daß es sich hier um prinzipiell verschiedene Mechanismen handelt. Sowohl die weichmacherfreien Körper Acronal und Oppanol als auch die erst durch Zusatz des Weichmachers in den kautschukähnlichen Zustand versetzten Mowilithe (äußere Weichmachung) zeigen in dem untersuchten Zeitbereich ein immer steiler werdendes Ansteigen der Fließkurve. Die praktischen Erfahrungen an diesen Körpern lehren, daß auch bei längeren, über unsere Messungen hinausgehenden Beanspruchungszeiten keine Abflachung der Kurven oder ein Übergang in einen geradlinigen Teil stattfindet. Vielmehr scheinen sie mehr und mehr den Charakter des reinen Fließens anzunehmen. Der unserer Messung zugängliche Teil ist dann lediglich als ein Anlaufvorgang anzusehen. Im Sinne des Kuhnschen Modelles liegt hier ein Relaxationszeitenspektrum zugrunde, das im Zeitbereich oberhalb 10^2 Sekunden nahezu unbesetzt ist. Bereich III in Fig. 16 ist hier bis zum fast völligen Verschwinden zusammengeschrumpft. Molekulartheoretisch gesehen bedeutet dies, daß die Verknüpfungspunkte im Fadenwerk der Moleküle von sehr geringer Lebensdauer sind. Selbst größere Molekülteile, die nahe an die Gesamtlänge des Moleküls heranreichen, sind trotz der großen

Zahl solcher Verankerungspunkte noch so beweglich, daß auch keine geringen Teilelastizitätsmoduln großer Relaxationszeiten übrigbleiben. Erst sehr viel größere Moleküllängen, als sie tatsächlich vorliegen, würden das Fließverhalten im Prinzip an das des Mowitals und Igelits angleichen. Im Falle des Mowiliths, das mit Weichmacherzusatz versehen ist, hätte sich nach dem Beispiel des weichgemachten Igelits und Mowitals ein leichter Knick in der Kurve bemerkbar machen müssen. Da aber der höchste Anteil Weichmacher nur 20 Proz. betrug — für höhere Anteile und somit größere Weichheit war das Meßinstrument nicht geeignet — kommt dieser Wechsel im Relaxationsgesetz noch nicht klar zum Ausdruck. Wir sehen somit in der scheinbar grundsätzlichen Verschiedenheit dieser beiden Kunststoffgruppen nur einen graduellen Unterschied.

Das Fließverhalten der vulkanisierten Kautschuksorten, insbesondere der formbeständigeren unter ihnen, steht dagegen ganz unter dem Einfluß der chemischen Brückenbildung. Ein Abklingen der Spannung in dem uns zugänglichen Meßbereich wird durch die weitgehende Vernetzung sehr erschwert. Erst in einem unteren Bereich könnte sich ihr Verhalten demjenigen der nicht vulkanisierbaren Kunststoffe annähern, indem hier vorwiegend die kurzlebigen van der Waalsschen Verknüpfungsstellen den Zusammenhalt gewährleisten. Daß beim Naturkautschuk mit diesem Übergang eine Neigungsänderung der Fließkurve verbunden sein muß, wurde oben S. 9 bereits erörtert.

Alle in dieser Diskussion aufgeworfenen Fragen wären vollständiger zu beantworten, wenn auch Messungen über den Temperatureinfluß auf diese Fließbilder vorlägen. Es ist bekannt, daß die Temperatur das deformationsmechanische Verhalten weitgehend bestimmt. Für jeden der oben behandelten Stoffe gibt es ein Temperaturgebiet der Kautschukelastizität (Hochelastizitätstemperatur)[36]) und ein tiefer liegendes, in dem der Zustand eines „toten" plastisch-elastischen Kunststoffes vorherrscht. Da der Einfluß der Temperatur auf den einzelnen Zusammenhaltsmechanismus weniger die Höhe der elastischen Kraft betrifft als vielmehr die Relaxationszeit, müßte er in einer seitlichen Verschiebung der Fließbilder zum Ausdruck kommen.

[36]) Vgl. R. Houwink, loc. cit.

Zusammenfassung.

1. Deformationsmessung unter konstanter Belastung an Weichgummi und Kunststoffen ergaben Aufschlüsse über das Aussehen des dem Maxwell-Kuhnschen Modell zugrunde liegenden Relaxationszeitenspektrums. Danach besteht dieses Spektrum nicht aus isoliert stehenden Häufungsstellen, sondern aus einem einzigen, nach langen Zeiten abklingenden Kontinuum.

2. Die Fließkurven weichmacherhaltiger Kunststoffe (Igelit und Mowital) weisen einen scharfen Knickpunkt auf, der eine Unterteilung in zwei Fließmechanismen nahelegt. In diesen beiden Mechanismen wird das Freiwerden der Rotation um die C—C-Bindung (inneres Fließen) bzw. der translatorischen Beweglichkeit (äußeres Fließen) gesehen.

3. Die Interpretation dieser Befunde führt zu einer Erweiterung der Meyer-Mark-Kuhnschen Theorie der Kautschukelastizität. Der die Elastizität charakterisierende Ordnungszustand, der bisher in der Orientierung lediglich der beiden Molekülenden gesehen wurde, wird nunmehr auch gleichmäßig auf alle kleineren Molekülabschnitte zwischen den lockeren Verknüpfungsstellen bezogen. Das Abklingen der Spannung wird dann erklärt durch eine mit der Zeit immer größere Bereiche umfassende Desorientierung.

* * *

Für anregende Diskussionen ist der Verfasser Herrn Dr. Patat zu besonderem Dank verpflichtet.

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg.

Thermodynamische Analyse der Dehnung des elastischen Gewebes vom Standpunkt der statistisch-kinetischen Theorie der Kautschukelastizität.

Herrn Prof. Dr. W. J. Schmidt, Gießen, zum 60. Geburtstag gewidmet.

Von Edgar Wöhlisch, Helmut Weitnauer, Werner Grüning und Rosemarie Rohrbach. (Eingegangen am 31. März 1943)

I. Einleitung.

In einer vorangehenden Arbeit über die Thermodynamik der Dehnung des Skelettmuskels [Wöhlisch und Grüning] konnte gezeigt werden, daß die Muskelelastizität im Bereiche schwacher und mittlerer Dehnungen (bis zu etwa 43 Proz.) überwiegend nichtideal-kautschukelastischer Natur im Sinne der statistisch-kinetischen

oder thermokinetischen Deutung der Kautschukelastizität [Wöhlisch (1) 1926] sein muß, während bei höheren Dehnungsgraden der Skelettmuskel das potentiell-energetische oder normelastische Verhalten der gewöhnlichen Festkörper zeigt.

Außer der Muskulatur spielt im tierischen Körper noch ein zweites hochelastisches, d. h. durch hohe reversible Dehnbarkeit ausgezeichnetes, Gewebe eine wichtige Rolle: das elastische Bindegewebe, dessen Name bereits auf die mechanischen Besonderheiten dieser Gewebsart hindeutet. In der vorliegenden Arbeit wurde die reversible Dehnung des elastischen Gewebes nach den gleichen thermodynamischen Grundsätzen und mit der gleichen Methodik untersucht, wie dies in der vorangehenden Arbeit für den Skelettmuskel durchgeführt wurde.

Das abgesehen von seinem Wassergehalt in der Hauptsache aus dem Gerüstprotein Elastin bestehende elastische Gewebe des Rinder-Nackenbandes spielt in der Geschichte der Theorie der Kautschukelastizität insofern eine besondere Rolle, als die ersten quantitativen Messungen der abnormen und äußerst starken thermischen Ausdehnung dieses eigenartigen Materials [Wöhlisch (1, 4)] den Anstoß zu der Erkenntnis gaben, daß man es hier sowie im Falle des Kautschuks und ähnlicher Körper mit einer Sonderform der Elastizität zu tun habe, auf welche die Erklärungen für das elastische Verhalten der gewöhnlichen Festkörper (Auswirkung interkorpuskularer Anziehungskräfte) nicht anwendbar sind, die vielmehr wie die Elastizität der Gase molekularkinetisch gedeutet werden muß. Über die weitere Entwicklung dieser heute in ihren Grundzügen wohl allgemein als richtig anerkannten thermokinetischen Theorie der Kautschukelastizität vgl. die zusammenfassenden Darstellungen dieses Gebietes [Wöhlisch (2, 3)][1]).

Von allen in der Natur vorkommenden Gebilden dürfte das elastische Gewebe in mehrfacher Hinsicht die größte Ähnlichkeit mit dem Verhalten des Kautschuks aufweisen. So ist z. B. seine reversible Dehnbarkeit sehr hoch. Nach Wöhlisch, du Mesnil de Rochemont und Gerschler (1) kann das Nackenband auf über das dreifache seiner Ausgangslänge gedehnt werden ehe es zerreißt. Sein Elastizitätsmodul (etwa 0,04 kg/mm²) bei schwacher Dehnung ist von der gleichen Größenordnung wie der des Kautschuks, das gleiche gilt für die Zerreißfestigkeit der beiden Materialien (etwa 0,25 kg/mm²).

Besonders wichtig ist die Analogie im thermoelastischen Verhalten. Daß sich das elastische Gewebe bei einer Erwärmung in Richtung seiner Fasern

[1]) Zur Frage der kinetischen Deutung der Kautschukelastizität: Die kinetische Theorie der Kautschukelastizität von Wöhlisch aus dem Jahre 1926 hat, wie hier gegenüber einer irrtümlichen Angabe von K. H. Meyer (1) ausdrücklich festgestellt sei, keinerlei Vorläufer. Sie führt den elastischen Widerstand des Kautschuks und der ihm in thermoelastischer Hinsicht verwandten Körper erstmalig in grundsätzlich richtiger Weise auf das thermokinetische Desorientierungsbestreben von Makromolekülen zurück, während alle vorher geäußerten Vorstellungen die Elastizität des Kautschuks ebenso wie die aller anderen Festkörper durch die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen zu deuten suchte. K. H. Meyer selbst hat sogar noch nach Aufstellung der kinetischen Theorie der Kautschukelastizität in seiner Spiralfedertheorie des Kautschuks (K. H. Meyer und H. Mark) an der falschen, potentiell-energetischen Auffassung der Kautschukelastizität festgehalten. Wenn er nun neuerdings behauptet, bereits Joule (1, 2) habe den Gedanken ausgesprochen, daß die Elastizität des Kautschuks auf Wärmebewegungungen der Moleküle beruhe, so entspricht diese Angabe, wie das Studium der Originalarbeiten Joules zeigt, keineswegs den Tatsachen. Nur zur kinetischen Theorie der Gase hat Joule (1) in seiner großen Arbeit aus dem Jahre 1859 einige kurze Betrachtungen angestellt. Dagegen findet sich weder in dieser noch in der ebenfalls von Meyer zitierten kurzen Mitteilung [Joule (2)] auch nur die leiseste Andeutung einer molekularkinetischen oder irgendeiner sonstigen Erklärung der elastischen bzw. thermoelastischen Eigenschaften des Kautschuks. Wenn Joule in seinen doch sehr bekannten Arbeiten über den Kautschuk die grundsätzlich richtige, nämlich kinetische Auffassung vom Wesen der Kautschukelastizität bereits geäußert hätte, so wäre es auch völlig unverständlich, daß diesem Gedanken eines so bedeutenden Forschers in der Folgezeit keinerlei Beachtung geschenkt worden wäre und sich daher die Forschung auf diesem Gebiete viele Jahrzehnte lang auf Bahnen bewegt hat, die nicht zum Erfolge führen konnten.

Was die Frage nach den Einzelheiten der molekularen Kinetik betrifft, die den elastischen Zug des gedehnten Kautschuks hervorrufen soll, so nahm K. H. Meyer, nachdem er sich der kinetischen Auffassung der Kautschukelastizität angeschlossen hatte [Meyer, v. Susich und Valkó] im Gegensatz zu der ursprünglichen Theorie von Wöhlisch an, daß die Zugspannung in der Dehnungsrichtung indirekt zustande käme, nämlich durch einen auf den thermischen Stößen der einzelnen Molekülketten gegeneinander quer zur Dehnungsrichtung beruhenden Abstoßungsdruck [vgl. hierzu auch Wöhlisch (2, 3)]. W. Kuhn und Grün haben diese Sonderfassung der kinetischen Theorie der Kautschukelastizität neuerdings sehr überzeugend als unrichtig nachgewiesen.

Während nun die kinetische Theorie von Wöhlisch ursprünglich mit der auf Staudinger zurückgehenden Vorstellung nahezu starrer stäbchenförmiger Makromoleküle arbeitete, übernahmen spätere Bearbeiter dieses Gebietes (Busse, Karrer, Meyer, Mark, Kuhn, Müller) den neueren 1929 von Haller und Ebert geschaffenen Begriff des flexiblen Fadenmoleküls. Die neueste Entwicklung dieser Frage ist recht interessant. Im Sinne der Betrachtungen von Kuhn und Grün ist man nämlich „berechtigt, zu sagen, daß die Rückstellkraft kinetisch mit Schwenkungen der Molekülachse als ganzer bzw. mit Schwenkungen der Achsen der statistischen Fadenelemente in Zusammenhang gebracht werden dürfen". In einem gewissen Grade nähert sich damit „die kinetische Deutung der elastischen Rückstellkraft wieder der ursprünglich von E. Wöhlisch vorgeschlagenen Deutung, wenn sie auch mit jener nicht ganz identisch ist". [Schrifttum bei Wöhlisch (2, 3).]

verkürzt, um sich bei der Abkühlung wieder auszudehnen, war bereits aus älteren qualitativen Messungen von Roy und Gotschlich bekannt. Bei der ersten quantitativen Bestimmung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des elastischen Gewebes [Wöhlisch 1, 4)] in longitudinaler und transversaler Richtung wurden Werte erhalten, die mehrere Größenordnungen über denen der gewöhnlichen Festkörper lagen und ihrem absoluten Betrage nach wohl als die größten aller bisher bekannten Ausdehnungskoeffizienten angesehen werden müssen. So wurde z. B. bei 10° C und bei schwacher Vordehnung ein longitudinaler, d. h. in der Faserrichtung gemessener, Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{\parallel} = -4{,}4 \cdot 10^{-3}$ gefunden, während die Werte der normelastischen Festkörper von der Größenordnung $+10^{-5}$ sind. Der in transversaler Richtung gemessene Ausdehnungskoeffizient des Nackenbandes ist positiv (z. B. $\alpha_{\perp} = +3{,}4 \cdot 10^{-3}$). Aus den beiden linearen Ausdehnungskoeffizienten berechnet sich der kubische Ausdehnungskoeffizient zu

$$\gamma = \alpha_{\parallel} + 2\,\alpha_{\perp} = +2{,}4 \cdot 10^{-3}.$$

Dies scheint der größte aller bisher gemessenen kubischen Ausdehnungskoeffizienten fester Körper zu sein. Er nähert sich bereits stark dem der Gase: $\gamma = 3{,}7 \cdot 10^{-3} = 1/273$ und übertrifft auch den aller Flüssigkeiten im gleichen Temperaturgebiet [vgl. Wöhlisch (2, 3)].

In Analogie zum Nackenband weist auch der Kautschuk einen negativen longitudinalen, d. h. in der Dehnungsrichtung gemessenen, und einen positiven transversalen linearen Ausdehnungskoeffizienten auf. Ferner ist auch beim Kautschuk der kubische Ausdehnungskoeffizient positiv.

Ein Unterschied zwischen elastischem Gewebe und Kautschuk besteht darin, daß ersteres sich bereits ohne jede Vordehnung thermoelastisch anomal verhält, während beim Kautschuk die thermoelastische Anomalie (negativer linearer Ausdehnungskoeffizient und exotherme Dehnungswärme) erst oberhalb eines gewissen Dehnungsgrades auftritt. Voraussetzung für die thermoelastische Anomalie ist eine gewisse Anisotropie des Materials. Diese ist beim Nackenband von Natur vorhanden, während ungedehnter Kautschuk isotrop ist.

Am elastischen Gewebe wurde ferner erstmalig die Erscheinung der thermoelastischen Inversion gefunden, die darin besteht, daß bei starker Vordehnung des Materials der negative lineare Ausdehnungskoeffizient zu positiven Werten umschlägt [Wöhlisch (5)], so daß sich das Material nunmehr normelastisch bzw. thermoelastisch normal verhält. Das Umschlagen des Ausdehnungskoeffizienten hat natürlich zur Folge, daß anstatt einer exothermen eine endotherme Dehnungswärme auftritt, wie Wöhlisch und Clamann (1) beim Nackenband mit thermoelektrischer Methodik nachweisen konnten. Die Erscheinung der thermoelastischen Inversion wurde später auch beim Muskel [Wöhlisch und Clamann (2)] und beim Kautschuk [Wiegand und Snyder] gefunden. Für den Fall des Nackenbandes wurde sie von K. H. Meyer und Ferri bestätigt. Diese Autoren registrierten die isometrische Kraft K des gedehnten Nackenbandes als Funktion der Temperatur T und schlossen aus dem Verlauf des K, T-Diagramms an Hand der Wiegand-Snyderschen Gleichung, daß das Material in dem Temperaturbereich von 42—62° C bei der Dehnung keine Änderung seiner inneren Energie erfahre, weshalb seine elastische Kraft rein thermokinetisch (statistisch-kinetisch) zu deuten wäre[2]).

Bei tieferen Temperaturen sei die Dehnung mit einer Abnahme der inneren Energie verknüpft, woraus zu schließen sei, daß durch die Dehnung die Molekülketten nicht nur orientiert, sondern teilweise auch in gittermäßig geordnete Bereiche übergeführt würden. Wenn auch K. H. Meyer in dieser Arbeit die thermoelastische Anomalie des Nackenbandes statistisch-kinetisch deutet, so gibt er damit seine ältere Auffassung [Meyer (2)] auf, nach welcher die anomalen thermischen Eigenschaften des Materials in Beziehung zu thermischen Änderungen seines Quellungszustandes stehen sollten. Die Unhaltbarkeit einer derartigen Erklärung wurde außerdem später von Wöhlisch (2) durch Quellungsmessungen unmittelbar nachgewiesen.

Untersuchungen über das röntgenspektrographische Verhalten des elastischen Nackenbandes hat in neuerer Zeit vor allem Kolpak angestellt. Er wies darauf hin, daß die älteren, von vornherein sehr unwahrscheinlichen Angaben von Herzog und Mitarbeitern, nach denen im Kollagen und im Elastin die gleiche kristallisierende Substanz vorhanden wäre, wohl auf einem Irrtum beruhen, da Herzog vermutlich Rindersehnen anstatt des Nackenbandes untersucht habe. Durch hinreichend starke Dehnung soll es zur Bildung kristallgitterähnlicher Strukturen kommen. Die Grundfläche der Elementarzellen des elastischen Gewebes soll vom Dehnungsgrad unabhängig sein, während ihre Höhe bei der Dehnung zunehme. Auf dieser Höhenveränderung soll nach Kolpak ein wesentlicher Anteil an der von Wöhlisch, du Mesnil und Gerschler (2) bei der Dehnung des Nackenbandes nachgewiesenen Volumzunahme beruhen.

Die vorliegende Arbeit setzt sich erstmalig die Aufgabe, für das Nackenband die Größen der Wiegand-Snyderschen Gleichung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = K - \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L \cdot T = K + \left(\frac{\partial Q_{rev}}{\partial L}\right)_L \qquad (1)$$

sowie den linearen thermischen Spannungs-

[2]) Eine in dieser Arbeit von Meyer und Ferri veröffentlichte Kraft-Dehnungskurve des elastischen Bandes bei 7° und 55° C ist zum Teil unrichtig. Für die 55°-Kurve wird nämlich bei der Dehnung von 0 Proz. ein positiver Wert der Zugkraft angegeben, obwohl selbstverständlich ohne Dehnung auch keine Zugkraft auftreten kann. Der Fehler in der graphischen Darstellung beruht darauf, daß sich das elastische Band bei der Erwärmung von 7° auf 55° C sehr beträchtlich verkürzt, und deshalb die Länge, die das Band bei 7° im ungedehnten Zustande einnimmt, bei 55° C erst durch eine Dehnung erreicht werden kann. Da dem dehnungsfreien Zustande des Bandes bei verschiedenen Temperaturen verschiedene absolute Längen entsprechen, darf bei der graphischen Darstellung derartiger Kraft-Dehnungsdiagramme für verschiedene Temperaturen nicht wie bei Meyer und Ferri die prozentuale Verlängerung bei einer bestimmten Temperatur als unabhängige Variable gewählt, es müssen vielmehr die Kraftwerte als Funktion der jeweiligen absoluten Länge des Bandes dargestellt werden. Die zu dem jeweiligen Nullwert der Kraft gehörige Länge ist dann die Länge im dehnungsfreien Zustande.

Im übrigen ist das von Meyer und Ferri verwendete Dynamometer von Polanyi eigentlich nur zur Registrierung isothermer Spannungsänderungen, nicht aber für Messungen mit Variation der Temperatur geeignet [vgl. hierzu Renk und Wöhlisch].

koeffizienten [Wöhlisch (2, 3)]

$$\beta = \frac{1}{K}\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$$

als Funktion des Dehnungsgrades für eine bestimmte Temperatur quantitativ zu ermitteln. In den vorstehend genannten Beziehungen bedeuten U die innere Energie, L die Länge, K die elastische Zugkraft, T die (absolute) Temperatur und Q_{rev} die reversible Dehnungswärme. Ein positives Vorzeichen bedeutet eine vom System aufgenommene, ein negatives eine abgegebene Energiemenge.

Weiterhin soll durch graphische Integration der Einzelfunktionen der Gleichung (1) der Verlauf der Absolutwerte der Dehnungsarbeit ΔA, der reversiblen Dehnungswärme ΔQ_{rev} und der Änderung der inneren Energie ΔU als Funktion des Dehnungsgrades ΔL für den gesamten Dehnungsbereich ermittelt und in Form von Diagrammen dargestellt werden.

Einen weiteren Punkt unseres Arbeitsprogramms stellte die Vergleichung der durch die geschilderte Analyse ermittelten ΔQ_{rev}-Werte mit den durch unmittelbare thermoelektrische Messung gewonnenen Werten vor. Aus äußeren Gründen konnten zu dieser Frage nur einige wenige orientierende Versuche ausgeführt werden.

In Ergänzung unserer vorangehenden Mitteilung möchten wir hier noch kurz auf die Unterschiede der von Wiegand und Snyder und der von uns gewählten Art der graphischen Darstellung der Wiegand-Snyderschen Beziehung eingehen.

Die beiden Autoren haben in ihrem Diagramm der Energieverhältnisse bei der Kautschukdehnung die Funktionen

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T \text{ und } \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T,$$

— wobei S die Entropie bedeutet — in Abhängigkeit vom Dehnungsgrade wiedergegeben und sind dabei zu einer Einteilung des gesamten Dehnungsverlaufes in drei Regionen gelangt [Näheres bei Wöhlisch (2), woselbst auch das Wiegand-Snydersche Diagramm als Fig. 7 wiedergegeben ist]. Die von den beiden Autoren gewählte Art der graphischen Darstellung ist selbstverständlich richtig, jedoch unvollständig und sehr wenig übersichtlich. Unvollständig deshalb, weil Wiegand und Snyder auf eine Wiedergabe der K-Funktion verzichtet haben. Für die Unübersichtlichkeit sind folgende Gründe verantwortlich zu machen.

1. Die Funktion $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$ einerseits, $\left(\frac{\partial K}{\partial L}\right)_L$ andererseits weisen verschiedene physikalische Dimensionen auf, können somit nicht in den gleichen Einheiten ausgedrückt werden. Wiegand und Snyder benötigen daher für ihre Art der Darstellung zwei verschiedene Ordinaten.

2. Eine besondere Schwierigkeit bzw. Unübersichtlichkeit resultiert aus dem negativen Vorzeichen in der Beziehung

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T.$$

Dieses hat zur Folge, daß bei Wiegand und Snyder eine Abnahme der Entropie S des Systems auf der positiven Seite des Diagramms erscheint, während eine Abnahme der inneren Energie U (die Autoren brauchen hierfür das Symbol E) auf der negativen Seite wiedergegeben wird. Hierdurch entsteht bei oberflächlicher Betrachtung des Diagramms der Anschein, als ob die Funktionen $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T$ in ihrer Abhängigkeit vom Dehnungsgrad einen im wesentlichen entgegengesetzten Verlauf aufwiesen, während in Wirklichkeit das Gegenteil der Fall ist.

Um den Verlauf der Wiegand-Snyderschen Beziehung vollständig und übersichtlich zur graphischen Darstellung zu bringen, machen wir von der Beziehung

$$S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Gebrauch. Dann ist

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L \cdot T = -\left(\frac{\partial Q_{rev}}{\partial L}\right)_T$$

Um die Vorzeichenschwierigkeit zu beheben, schreiben wir diese Beziehung für die graphische Darstellung in der Form

$$\left(\frac{\partial Q_{rev}}{\partial L}\right)_T = -\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L \cdot T.$$

Die Originalform der Wiegand-Snyderschen Gleichung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = K - \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L \cdot T$$

geht somit in die für die graphische Darstellung ungleich geeignetere Form

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = K + \left(\frac{\partial Q_{rev}}{\partial L}\right)_T \qquad (2)$$

über. Hier sind alle drei Funktionen der Beziehung von der gleichen physikalischen Dimension, nämlich der einer Kraft, so daß zu ihrer Darstellung nur mehr eine einzige Ordinate erforderlich ist. Ferner ist die Vorzeichenschwierigkeit behoben, da jetzt sämtliche vom untersuchten System aufgenommenen Größen auf der positiven, sämtliche abgegebenen Größen auf der negativen Seite des Diagramms erscheinen. Die von uns in die Darstellung eingeführte Größe Q_{rev} ist eine wichtige und anschauliche thermodynamische Größe, deren Betrag in einem bestimmten Deh-

nungsbereich aus unserem Diagramm leicht durch graphische Integration bestimmt werden kann, ebenso wie die Änderung der inneren Energie und die Dehnungsarbeit [vgl. Wöhlisch und Grüning].

Diagramme nach Art unserer Fig. 1 sind leicht zu übersehen, wenn man berücksichtigt, daß laut unserer Grundgleichung (2) die Ordinate eines jeden Punktes der $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$-Kurve die algebraische Summe der zu dem gleichen Dehnungsgrad gehörigen Ordinaten der K- und der $\left(\frac{\partial Q_{rev}}{\partial L}\right)_T$-Kurve vorstellt. Die Zahlenwerte für die drei zusammengehörigen Kurven der modifizierten Wiegand-Snyderschen Gleichung sind auf der linken Ordinate des Diagramms in Gramm-Gewicht als Krafteinheit, die Werte für die gestrichelt gezeichnete β-Kurve als dimensionslose Zahlen auf der rechten Ordinate des Diagramms in 10^{-3} als Einheit aufgetragen.

II. Experimenteller Teil.

Wir beschreiben zunächst einen typischen Versuch ausführlich an Hand des Diagramms der Fig. 1. Als Versuchsobjekt diente ein aus dem Nackenband des Rindes in der Faserrichtung herausgeschnittener Streifen von möglichst gleichmäßigem Querschnitt. Er wurde gedoppelt zwischen Dilatometerarm und Dynamometerarm des optischen Linear-Dynamodilatometers [vgl. Wöhlisch (6)] befestigt, derart, daß die Mitte des Streifens um das Ende des Dilatometerarms herumgelegt und seine freien Enden hinter dem Ende des Dynamometerarms miteinander verknüpft wurden. Die Länge des Streifens zwischen den beiden Befestigungspunkten betrug im ungedehnten, gedoppelten Zustande 20 mm. Der mittlere Querschnitt des einfachen Streifens betrug 14,5 mm², der für die Kraftentwicklung in Betracht kommende wirksame Querschnitt des gedoppelten Streifens also 29 mm² im ungedehnten Zustande.

Die Bestimmung des mittleren Querschnittes erfolgte derart, daß nach Beendigung des Versuches der Streifen an mehreren Stellen quer durchschnitten wurde. Von den mit Stempelfarbe stark angefärbten Querschnitten wurden Abdrucke auf Millimeterpapier vorgenommen. Das Verfahren ist für unsere Zwecke hinreichend genau, wenn man den Abdruck so vorsichtig macht, daß keine Querschnittsvergrößerung erfolgt. Von jedem Stück wurden 5 Querschnitte ausgemessen und von jedem Querschnitt 5 Abdrucke gemacht, so daß eine hinreichend große Anzahl von Einzelwerten zur Bildung eines Mittelwertes zur Verfügung stand.

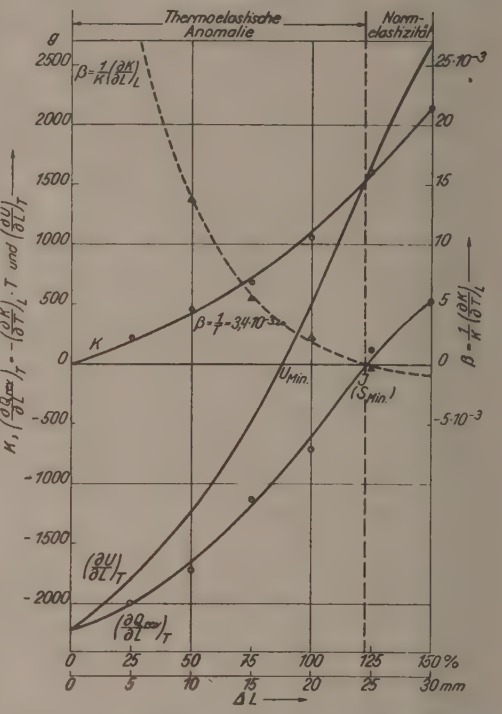


Fig. 1. Thermodynamische Analyse der reversiblen Dehnung eines Nackenbandstreifens von der Ausgangslänge $L_0 = 20$ mm und dem wirksamen Querschnitt $Q_0 = 29$ mm². Versuchstemperatur 22,5° C = 295,5° abs. Die Funktionen der Gleichung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = K + \left(\frac{\partial Q_{rev}}{\partial L}\right)_T$$

(ausgezogene Kurven) und der lineare thermische Spannungskoeffizient β (gestrichelte Kurve) in Abhängigkeit von dem in Prozenten und in Millimetern angegebenen Dehnungsgrad ΔL. Die durch den Inversionspunkt (I = Entropieminimum S_{Min}) gezogene Ordinate teilt das gesamte Diagramm in den Bereich der thermoelastischen Anomalie (überwiegen der thermokinetischen Kautschukelastizität) und den der Normalelastizität (potentiell-energetische Hochelastizität).

Das Gewicht des wirksamen Probestückes in dem Zustande, in welchem es im Versuch verwendet wurde — d. h. nach etwa 24stündigem Aufenthalt in physiologischer NaCl-Lösung — betrug 0,707 g. Sein Volum ergab sich als Produkt aus der Gesamtlänge im ungedoppelten Zustande (40 mm) und dem mittleren einfachen Querschnitt (14,5 mm²) zu $V = 580$ mm³ = 0,58 cm³.

Aus Gewicht und Volum errechnet sich das spezifische Gewicht des Probestückes zu

$$P_s = \frac{0{,}707}{0{,}58} = 1{,}22 \text{ g/cm}^3.$$

Nach 24stündigem Aufenthalt in physiologischer NaCl-Lösung ist übrigens der maximale Quellungsgrad (Quellungsgleichgewicht) des Materials noch nicht ganz erreicht, wie einige eigens zu diesem Zweck angestellte Versuche zeigten. Jedoch wurde die Einstellung des Quellungsgleichgewichtes absichtlich nicht abgewartet, da

durch die hierfür erforderliche längere Aufbewahrung eine Materialverschlechterung erfolgt.

Zur Auswertung der thermodynamischen Messungen interessiert endlich noch der Gehalt des elastischen Gewebes an Trockensubstanz, die zum weit überwiegenden Teil aus dem Gerüstprotein Elastin besteht. Als Mittel aus 4 Versuchen ergab sich der Wert von 42 Proz. Trockensubstanz, ebenfalls wiederum nach 24-stündigem Aufenthalt des Materials in physiologischer NaCl-Lösung von 20° C.

Bei den Versuchen zur Ermittelung der Größe $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$ wurde die Temperatur des aus physiologischer NaCl-Lösung bestehenden Bades bei jedem Dehnungsgrad sprunghaft zwischen den Temperaturen 20 und 25° C variiert. Bezugstemperatur für alle Größen unseres Diagramms ist also die mittlere Temperatur $t = 22{,}5°$ C bzw. $T = 295{,}5°$ abs. Zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Dehnungen lag eine Zeit von 20 Minuten. Die Messung der Ausschläge des Dynamometerspiegels erfolgte mit Fernrohr und Skala. Der Abstand Spiegel—Skala betrug 3,5 m, der Abstand des Angriffspunktes des Nackenbandes von der Achse der Dynamometerfeder 15 mm. Die Ausschläge wurden durch Aufbringen bekannter Gewichte auf einen eigens hierzu bestimmten Seitenarm der Dynamometerfeder in Gramm geeicht.

Die Bestimmung der Größe $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$ aus den gemessenen Werten von K und $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$ geschah folgendermaßen: Es wurden in das Diagramm zunächst die Werte von K und von

$$\left(\frac{\partial Q_{rev}}{\partial L}\right)_T = -\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L \cdot T$$

für eine größere Anzahl von Dehnungsgraden eingetragen und durch je eine Kurve graphisch ausgeglichen. Aus den diesen beiden Kurven entnommenen, durch den Ausgleich gewissermaßen korrigierten Werten von K und $\left(\frac{\partial Q_{rev}}{\partial L}\right)_T$ wurden sodann für die verschiedenen Dehnungsgrade die Werte von $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$ nach unserer Grundgleichung (2) berechnet.

Wie ein Vergleich unseres Diagramms (Fig. 1) mit dem in unserer vorangehenden Mitteilung veröffentlichten Diagramm des Skelettmuskels zeigt, verhalten sich Nackenband und Muskel thermodynamisch qualitativ gleichartig, weisen jedoch beträchtliche quantitative Unterschiede auf.

Die K-Kurve, das Kraft-Längendiagramm, zeigt die charakteristische Krümmung aller Dehnungskurven tierischer Gewebe mit gegen die Dehnungsachse gerichteter Konvexität, welche einen mit zunehmender Dehnung ansteigenden Widerstand gegen weitere Dehnung (Zunahme des Elastizitätsmoduls) anzeigt.

Die Kurve der reversiblen Dehnungswärme $\left(\frac{\partial Q_{rev}}{\partial L}\right)_T$ weist bis herauf zu dem Dehnungsgrad von $\Delta L = 122{,}5$ Proz. negative Werte auf, entsprechend dem in diesem Bereich exothermen Verlauf der Dehnung. Eine im Punkte I, dem Inversionspunkt des thermoelastischen Verhaltens errichtete Vertikale teilt das gesamte Diagramm in die beiden Bereiche der „thermoelastischen Anomalie" und der „Normelastizität". Es sei schon hier darauf hingewiesen, daß wir den Inversionspunkt des Nackenbandes ausnahmslos bei viel höheren Dehnungsgraden fanden als den des Muskels, der im Mittel bei $\Delta L = 43$ Proz. gelegen war.

Zur thermodynamischen Kennzeichnung des Inversionspunktes noch einige Bemerkungen: Da bei einer Dehnung des Materials unterhalb des Inversionspunktes Wärme bzw. Entropie abgegeben, oberhalb dieses Punktes dagegen beide Größen aufgenommen werden, so stellt der Inversionspunkt I selbst das Entropieminimum S_{Min} des Körpers in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad bei konstanter Temperatur vor. Die analytische Formulierung hierfür wäre

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = 0 \text{ und } \left(\frac{\partial^2 S}{\partial L^2}\right)_T > 0.$$

Daß dies zutreffend ist, kann aus dem Verlauf der $\left(\frac{\partial Q_{rev}}{\partial L}\right)_T$-Kurve abgelesen werden, die einen ähnlichen Verlauf aufweist wie die $\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T$-Kurve, da ja $S = \frac{Q_{rev}}{T}$ gilt.

Auch hinsichtlich der spezifischen Wärme des Materials kommt dem Inversionspunkt eine Sonderstellung zu. Bei Körpern mit starker linearer thermischer Ausdehnung muß man in Analogie zu den spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volum zwischen den spezifischen Wärmen bei konstanter Länge c_L und bei konstanter Spannung oder Belastung c_K unterscheiden, worauf zuerst Mark hingewiesen hat [vgl. auch Wöhlisch (2)]. Da bei Körpern wie Muskel und Nackenband unterhalb des Inversionspunktes im Falle konstanter Belastung bei der Erwärmung eine Arbeitsabgabe (Gewichtshebung) erfolgt, im Falle konstanter Länge dagegen nicht, so muß $c_K > c_L$ sein, ebenso wie bei den Gasen $c_P > c_V$ ist. Im Inversionspunkt ist die thermische Kontraktion, also auch die

Arbeitsabgabe, unter allen Umständen gleich Null, so daß für diesen Punkt

Geltung hat. $c_K = c_L$

Die Kurve der inneren Energie $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$ der Fig. 1 verläuft, wiederum in Analogie zum Muskel, zunächst ebenfalls im Bereich negativer Werte. Die innere Energie U nimmt also bei der Dehnung des Nackenbandes zunächst ab. Dies ist der Fall, weil die Dehnungswärme infolge des Auftretens von Kristallisationserscheinungen dem absoluten Betrage nach größer ist als die aufgenommene Dehnungsarbeit. Bei $\Delta L = 87{,}5$ Proz. wird $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = 0$, um oberhalb dieses Punktes positive Werte anzunehmen. Den durch die Beziehung $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = 0$ gekennzeichneten Dehnungsgrad U_{Min} hatten wir (Wöhlisch und Grüning) früher als den Punkt QIK des quasi-idealen kautschukelastischen Verhaltens bezeichnet. Er lag im Falle des M. Sartorius bei etwa $\Delta L = 20$ Proz. Dehnung. Da bei der Dehnung unterhalb von U_{Min} die innere Energie ab-, oberhalb hiervon dagegen zunimmt, so besitzt der Körper im Punkt U_{Min} ein Minimum der inneren Energie in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad bei konstanter Temperatur (es gilt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = 0 \text{ und } \left(\frac{\partial^2 U}{\partial L^2}\right)_T > 0,$$

wie dies aus dem Verlauf der $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$-Kurve ohne weiteres zu ersehen ist).

Nichtideal kautschukelastische Körper, wie der Muskel und das Nackenband, durchlaufen also bei der Dehnung zuerst ein Minimum der inneren Energie U_{Min}, sodann ein Minimum der Entropie S_{Min}, worauf unseres Wissens noch nicht hingewiesen wurde.

Die Kurve des linearen thermischen Spannungskoeffizienten

$$\beta = \frac{1}{K}\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = -\frac{1}{K}\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = \frac{1}{T}\left[1 - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T}{K}\right]$$

läßt wiederum wie beim Muskel zwei charakteristische Punkte erkennen. Für das Energieminimum $\left[\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = 0\right]$ nimmt der Koeffizient den Wert

$$\beta = \frac{1}{T} = \frac{1}{295{,}5} = 3{,}4 \cdot 10^{-3}$$

und für den Inversionspunkt oder das Entropieminimum $\left[\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = 0\right]$ den Wert

$$\beta = 0$$

an.

Da der Koeffizient β im Gegensatz zu den Funktionen $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial Q_{rev}}{\partial L}\right)_T$ eine von den Dimensionen des Versuchsobjektes unabhängige Größe ist (vgl. hierzu Tabelle I der Arbeit von Wöhlisch und Grüning), so interessiert ein Vergleich der β-Werte des Muskels mit denen des elastischen Gewebes bei gleichem Dehnungsgrad. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß die β-Werte beim elastischen Gewebe sehr viel höher liegen als beim Muskel. So finden wir bei dem durch Fig. 1 wiedergegebenen Versuch der Arbeit von Wöhlisch und Grüning für $\Delta L = 30$ Proz. beim M. Sartorius den Wert

$$\beta = 1{,}25 \cdot 10^{-3},$$

am elastischen Band des hier besprochenen Versuches dagegen

$$\beta = 26{,}0 \cdot 10^{-3}$$

(der Punkt liegt außerhalb des Diagrammes der Fig. 1). Der größenordnungsmäßige Unterschied der beiden Werte ist ein Ausdruck der Tatsache, daß beim elastischen Gewebe die thermokinetisch-kautschukelastische Natur sehr viel ausgesprochener ist als die des Muskels. Hierfür sprach schon, daß der Inversionspunkt des thermoelastischen Verhaltens beim Nackenband erst bei sehr viel höheren Dehnungsgraden erreicht wird als beim Muskel. Die gleiche Bedeutung hat die Tatsache, daß der negative lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α beim elastischen Gewebe viel größere Absolutwerte aufweist als beim Muskel. Aus Tabelle I sind die Werte von

$$\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_K$$

als Funktion des prozentualen Dehnungsgrades ΔL für das elastische Nackenband unseres hier besprochenen Versuches wiedergegeben.

Tabelle I. Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α des elastischen Nackenbandes als Funktion des Dehnungsgrades ΔL.

ΔL (Proz.)	α in 10^{-3}
25	—2,42
50	—1,73
75	—1,01
100	—0,40

Die Ausdehnungskoeffizienten des Muskels sind demgegenüber um mehr als eine Größenordnung kleiner. So wurde für den ausführlich analysierten M. Sartorius von Wöhlisch und Grüning der Wert von $\alpha = -1{,}15 \cdot 10^{-4}$ für $\Delta L = 30$ Proz. gefunden.

Wie beim Muskel haben wir auch beim Nackenband aus den Diagrammen der Fig. 1

durch graphische Integration die Absolutwerte für die Dehnungsarbeit

$$\Delta A = \int_{L_0}^{L_1} K \cdot dL,$$

die reversible Dehnungswärme

$$\Delta Q_{rev} = \int_{L_0}^{L_1} \left(\frac{\partial Q_{rev}}{\partial L}\right)_T \cdot dL$$

und die Änderung der inneren Energie

$$\Delta U = \int_{L_0}^{L_1} \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T \cdot dL$$

ermittelt. Hier bedeuten L_0 die Länge des Materials im ungedehnten Zustande als untere Grenze, $L_1 = L_0 + \Delta L$ die Länge bei einem beliebigen Dehnungsgrad ΔL als obere Grenze der bestimmten Integrale. Die polarplanimetrische Integration der Diagramme der Fig. 1 muß für eine größere Anzahl von Dehnungsgraden durchgeführt werden. Es können dann die Größen ΔA, ΔQ_{rev} und ΔU gemäß unserer Fig. 2 als Funktionen des Dehnungsgrades ΔL dargestellt werden.

Die Energiewerte ergeben sich an Hand der Fig. 1 bei der Integration unmittelbar in g · mm als Einheit. Sie sind für die Darstellung der Fig. 2 auf Grammkalorien (cal) umgerechnet (1 g · mm = 2,34 · 10^{-6} cal).

Die Minima in den Kurven der inneren Energie bei U_{Min} und der Dehnungswärme bei S_{Min} oder I kommen bei dieser Art der Darstellung sehr anschaulich zum Ausdruck. Unsere Fig. 2 dürfte das erste Diagramm einer vollständigen thermodynamischen Analyse kautschukelastisch-energetischer Zustandsänderungen vorstellen.

Von besonderem Interesse sind die Werte der Dehnungswärme ΔQ_{rev}, da wir es hier mit einer Größe zu tun haben, die mit der durch unmittelbare kalorimetrische Messung gefundenen Dehnungswärme verglichen werden kann. Während die Absolutwerte der Dehnungswärme für unser Versuchsobjekt aus der Fig. 2 für jeden Dehnungsgrad entnommen werden können, haben wir in Tabelle II die auf je 1,0 g Nackenband bezogenen Dehnungswärmen zusammengestellt. Sie ergeben sich aus den Absolutwerten der Fig. 2 durch Division mit 0,707, dem Gewicht unseres Versuchsobjektes.

Bei der Gesamtdehnung vom Dehnungsgrad 0 bis zum Inversionspunkt I = 122,5 Proz. wird somit eine reversible Dehnungswärme von 0,107 cal je Gramm Nackenband frei. Diese Zahl kann als Unterlage für einen Vergleich der durch thermodynamische Analyse gewonnenen und der direkt ermittelten Dehnungswärme des Nackenbandes dienen. Wir haben nämlich bereits im Jahre 1939 Versuche zur unmittelbaren thermoelektrischen Bestimmung der Dehnungswärme angestellt, die infolge des Krieges abgebrochen werden mußten. Immerhin haben die wenigen bisherigen Versuche Ergebnisse geliefert, die einen Vergleich mit den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Daten lohnend erscheinen lassen.

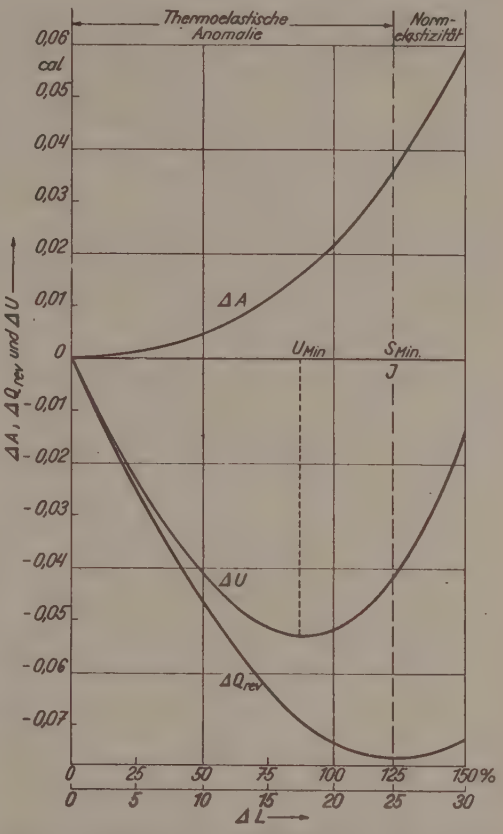


Fig. 2. Integralwerte der Dehnungsarbeit ΔA, der Änderung der inneren Energie ΔU und der reversiblen Dehnungswärme ΔQ_{rev} als Funktion des in Prozenten und in Millimetern angegebenen Dehnungsgrades ΔL, gewonnen durch planimetrische Integration der Wiegand-Snyderschen Kurven der Fig. 1.

Tabelle II. Reversible Dehnungswärme ΔQ_{rev} je Gramm Nackenband als Funktion des Dehnungsgrades ΔL.

ΔL (Proz.)	ΔQ_{rev} (cal/g)
25,0	—0,035
50,0	—0,065
75,0	—0,089
100,0	—0,103
122,5	—0,107
150,0	—0,104

Methodisch wurde dabei folgendermaßen vorgegangen. Die Dehnung des Nackenbandstreifens unter gleichzeitiger Kraftmessung geschah durch Anspannung einer mit dem Streifen hintereinander geschalteten kräftigen geeichten Spiralfeder mittels einer Handkurbel. Der erreichte Dehnungsgrad konnte an einer Zeigervorrichtung abgelesen werden. Zur Messung der durch die Dehnung hervorgerufenen Temperaturänderungen diente ein durch das Nackenband gestochenes einfaches Eisen-Konstantan-Thermoelement, das mit dem Mikrogalvanometer, einem schnellschwingenden Drehspulengalvanometer der Firma Kipp und Zonen (Einstellzeit etwa 0,2 Sek.) verbunden war. Die Lichtzeigerausschläge des Galvanometerspiegels wurden photographisch registriert. Wie die Temperatureichung der thermoelektrischen Meßanordnung ergab, entsprach 1 mm Lichtzeigerausschlag einer Temperaturänderung von 0,0061° C. Die Dauer des Dehnungsvorganges betrug etwa 3 Sekunden, eine hinreichend kurze Zeit, um adiabatische Verhältnisse zu gewährleisten, andererseits eine vermutlich hinreichend lange Zeit, um keine allzu große Reibungswärme auftreten zu lassen.

In einem der Versuche ergab eine Dehnung um 115 Proz. einen Temperaturanstieg um 0,18°C. Bei stärkeren Dehnungen wurden kleinere Temperaturanstiege erhalten, vermutlich weil über den Inversionspunkt hinaus gedehnt wurde. Eine genaue Bestimmung der Lage des Inversionspunktes wurde in diesen orientierenden Versuchen noch nicht vorgenommen. Da nach unsern heutigen Erfahrungen bei dem Versuch mit 115 Proz. Dehnung der Inversionspunkt mit hinreichender Annäherung erreicht wurde, soll das Ergebnis dieses Versuches zur Auswertung herangezogen werden.

Um zum Vergleich mit dem thermoelektrisch gemessenen Temperaturanstieg die Frage beantworten zu können, welche Temperaturerhöhung das Nackenband durch die in Tabelle II angegebene, durch thermodynamische Analyse ermittelte Dehnungswärme von $\Delta Q_{rev} = -0{,}107$ cal je Gramm Nackenband bei der Dehnung bis zum Inversionspunkt erfahren würde, ist noch die Kenntnis der spezifischen Wärme des Nackenbandes erforderlich. Diese ist bisher noch nicht bestimmt worden, weshalb wir uns mit einer Schätzung begnügen müssen. Da der Muskel mit einem Eiweißgehalt von etwa 20 Proz. eine spezifische Wärme von ungefähr 0,8 cal/grad besitzt, so muß die spezifische Wärme des Nackenbandes mit seinen rund 40 Proz. Eiweiß bestimmt unterhalb dieses Wertes gelegen sein. Andererseits muß sie wegen des Wassergehaltes von etwa 60 Proz. größer sein als die wasserfreier organischer Verbindungen, wie z. B. des Kautschuks, für den eine spezifische Wärme von 0,449 (reiner Kautschuk) bzw. 0,510 (Weichgummi mit 2 Proz. S) bestimmt worden ist. Wir werden keinen großen Fehler machen, wenn wir die spezifische Wärme des Nackenbandes zu etwa 0,65 cal/grad schätzen. Der reversiblen Dehnungswärme von 0,107 cal je Gramm entspricht dann ein adiabatischer Temperaturanstieg von

$$\Delta t = \frac{0{,}107}{0{,}65} = 0{,}173^{\circ}\,\mathrm{C}$$

bei der Dehnung bis zum Inversionspunkt des Nackenbandes. Die Übereinstimmung des errechneten Wertes 0,173° mit dem gefundenen 0,18° ist in Anbetracht der zahlreichen Unvollkommenheiten unseres Vergleiches bemerkenswert gut.

Wie bereits erwähnt, nimmt bei der Dehnung des Nackenbandes die innere Energie U des Materials deshalb ab, weil die abgegebene Dehnungswärme infolge der Erscheinung der Dehnungskristallisation dem absoluten Betrage nach größer ist als die aufgenommene Dehnungsarbeit. Wenn sich bei der Dehnung des Nackenbandes außer am Elastin keinerlei mit Energieaustausch verbundene Zustandsänderungen abspielen würden, so müßte die Größe ΔU ein exaktes Maß für die Kristallisationswärme des Elastins abgeben. Indes enthält das Nackenband außer seinem Hauptbestandteil Elastin auch kleinere Mengen kollagener Fasern, die sich im Gegensatz zum Elastin thermoelastisch normal verhalten, d. h. bei der Dehnung Wärme absorbieren. Infolgedessen kann die Größe ΔU nur als ein ungefähres, nicht aber als exaktes Maß der Kristallisationswärme des Elastins angesehen werden. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, erreicht für den Dehnungsgrad $\Delta L = 87$ Proz. die Änderung der inneren Energie ihren Maximalwert

$$\Delta U = -0{,}053 \text{ cal}$$

für unser Versuchsobjekt von 0,707 g. Mehr als der Absolutwert von ΔU für ein bestimmtes Stück Nackenband interessiert natürlich der auf je 1,0 g Elastin bezogene Wert von ΔU als ungefähres Maß der Kristallisationswärme dieses Materials. Um diesen zu berechnen, vernachlässigen wir den Kollagengehalt des Nackenbandes und betrachten die gesamte Trockensubstanz als Elastin. Unser Versuchsobjekt mit seinen 42 Proz. Trockensubstanz enthält demnach ungefähr 0,3 g Elastin. Für 1,0 g Elastin berechnet sich dann die Kristallisationswärme näherungsweise zu

$$\Delta U = \frac{0{,}053}{0{,}3} = -0{,}18 \text{ cal/g}.$$

Dieser Betrag ist, verglichen mit der Kristallisationswärme flüssiger organischer Verbindungen, auffallend klein, da er um etwa 2 Größenordnungen unter dieser liegt. Auch sei vergleichsweise darauf hingewiesen, daß nach Wöhlisch (2) die

Umwandlungswärme des genuinen Kollagen I in das geschrumpfte Kollagen II etwa 16,8 cal/g beträgt. Die der Umwandlung in Gelatine vorausgehende thermische Schrumpfung des Kollagens ist ja ein Vorgang, der alle thermodynamischen Kennzeichen der Reversibilität aufweist, weshalb die Umwandlungswärme als eine Art Schmelzwärme bzw. Kristallisationswärme aufgefaßt werden kann.

Zusammenfassung.

In Ergänzung der vorangegangenen Arbeit über die thermodynamische Analyse der Dehnung des Skelettmuskels wurden die reversiblen energetischen Vorgänge bei der Dehnung des elastischen Nackenbandes eingehend untersucht. Die unmittelbar gemessene, der weiteren Analyse zugrunde gelegte Größe war wiederum die isometrische thermische Änderung der Zugkraft K des Materials in einem möglichst weiten Dehnungsbereich. Man gelangt so zunächst zu einer übersichtlichen graphischen Darstellung des Verlaufes der Einzelfunktionen einer modifizierten Wiegand-Snyderschen Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = K + \left(\frac{\partial Q_{rev}}{\partial L}\right)_T$$

und durch planimetrische Ausmessung dieses Diagramms zur Darstellung des Verlaufes der integralen Dehnungsarbeit ΔA, der integralen Dehnungswärme ΔQ_{rev} und der integralen Änderung der inneren Energie des Materials ΔU in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad ΔL.

Das thermodynamische Verhalten des Nackenbandes bei der Dehnung zeigt eine weitgehende qualitative Übereinstimmung mit dem des Skelettmuskels. In quantitativer Hinsicht ergeben sich dagegen große Unterschiede zwischen beiden Materialien, und zwar im Sinne einer beim Nackenbande sehr viel stärker ausgeprägten thermoelastischen Anomalie bzw. einer sehr viel größeren Ähnlichkeit mit dem Verhalten des Kautschuks.

Wie bei der Dehnung des Muskels können auch bei der des Nackenbandes 3 thermodynamisch verschieden gekennzeichnete Dehnungsbereiche unterschieden werden:

1. Bei Dehnungen bis zu ungefähr 85 bis 90 Proz. (beim Muskel bis zu etwa 20 Proz.) nimmt die innere Energie des Nackenbandes mit steigender Dehnung ab. Es ist dies das Kennzeichen für das Vorliegen nichtidealer, also mit Dehnungskristallisation verbundener thermokinetischer Kautschukelastizität. Bei etwa 85 bis 90 Proz. Dehnung durchläuft die Dehnungskurve das Minimum der inneren Energie U_{Min}. Dieser Punkt wurde früher von uns als der Punkt der „quasiidealen Kautschukelastizität" bezeichnet.

2. In dem anschließenden Dehnungsbereich bis zu etwa 120 Proz. (beim Muskel bis zu etwa 45 Proz.) steigt die innere Energie des Nackenbandes bei der Dehnung an, obwohl auch in diesem Dehnungsbereich noch endothermer Dehnungsverlauf herrscht. Die beiden ersten Dehnungsbereiche bilden zusammen den Bereich der thermoelastischen Anomalie (negative thermische Ausdehnung des Materials).

3. Oberhalb von etwa 120 Proz. Dehnung, dem Inversionspunkt des thermoelastischen Verhaltens, der gleichzeitig das Entropieminimum S_{Min} des Materials vorstellt, wird das Material rein normelastisch, zeigt also das thermoelastische Verhalten der gewöhnlichen Festkörper. Trotzdem ist die Dehnbarkeit des Materials auch weiterhin sehr hoch (normelastischer Fall der Hochelastizität).

Das beim elastischen Gewebe sehr ausgeprägte nichtideal-kautschukelastische Verhalten geht auch aus dem bei diesem Material im Vergleich zum Muskel sehr viel höheren Werte des linearen thermischen Spannungskoeffizienten hervor ($\beta = 26 \cdot 10^{-3}$ beim elastischen Gewebe, $\beta = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$ beim Skelettmuskel für 30proz. Dehnung).

Außer den vorstehend besprochenen Messungen der thermischen Spannungsänderung wurden am Nackenbande einige orientierende Versuche angestellt, um näherungsweise die Dehnungswärme des Materials unmittelbar auf thermoelektrischem Wege zu bestimmen und mit den durch die thermodynamische Analyse ermittelten Werten zu vergleichen. Es ergab sich dabei eine befriedigende Übereinstimmung der direkt und der indirekt gewonnenen Daten. Bei der Dehnung des Nackenbandes bis zum Inversionspunkt wird eine integrale Dehnungswärme von etwa 0,1 cal/g abgegeben. Dieser Wärmemenge entspricht eine adiabatische Temperaturerhöhung des Materials um etwa 0,17—0,18° C.

Die Dehnungs-Kristallisationswärme des Elastins errechnet sich näherungsweise zu

$$\Delta U = -0{,}18 \text{ cal/g}.$$

Schrifttum.

Ebert, L., Leipziger Vorträge (Leipzig 1929), 63f.
Haller, W., Kolloid-Z. **49**, 22 (1929); **56**, 257 (1931).
Joule, J. P., (1) Philos. Trans. Roy. Soc. London **149**, 107 (1859); (2) Philos. Mag. J. Sci. **14**, 227 (1857).
Kolpak, H., Kolloid-Z. **73**, 129 (1935).
Kuhn, W., und F. Grün, Kolloid-Z. **101**, 248 (1942).
Mark, H., Österr. Chem.-Ztg. **1937**, Nr. 13.
Meyer, K. H., (1) Helv. chim. Acta **22**, 1362 (1939); vgl. auch K. H. Meyer und H. Mark, Hochpolymere Chemie, Bd. II (Leipzig 1940), 138, Anm. 3; (2) Biochem. Z. **214**, 253 (1929).
Meyer, K. H., und H. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1939 (1928); K. H. Meyer, G. v. Susich und E. Valkó, Kolloid-Z. **59**, 208 (1932);

K. H. Meyer und C. Ferri, Pflügers Arch. **238**, 78 (1936).
Renk, F., und E. Wöhlisch, Pflügers Arch. **243**, 110 (1939).
Wiegand, B. W., und I. W. Snyder, Trans. Instn. Rubber Ind. **10**, 234 (1934).
Wöhlisch, E., (1) Verh. phys. med. Ges. Würzburg N. F. **51**, 53 (1926); (2) Kolloid-Z. **89**, 239 (1939); (3) J. prakt. Chem. N. F. **160**, 218 (1942); (4) Z. Biol. **85**, 379 (1926); (5) Z. Biol. **88**, 52 (1928); (6) Kolloid-Z. **100**, 151 (1942).
Wöhlisch, E., und W. Grüning, Pflügers Arch, **246**, 469 (1942); E. Wöhlisch und H. G. Clamann, (1) Z. Biol. **92**, 276 (1932); (2) Z. Biol. **91**, 399 (1931); E. Wöhlisch, R. du Mesnil de Rochemont und H. Gerschler, (1) Z. Biol. **85**, 325 (1926); (2) Z. Biol. **85**, 567 (1927).

Angaben über die weitere im Text erwähnte Literatur finden sich in den zusammenfassenden Darstellungen über das Gebiet der Kautschukelastizität von Wöhlisch (2, 3).

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bern (Schweiz).

Über kolloides Nickelhydroxyd.

Ein Beitrag zur Kenntnis laminardisperser Stoffe, II.*)

Von A. Berger (Bern, Schweiz). (Eingegangen am 13. Januar 1943)

III. Die Nickelhydroxydsole und ihre zeitliche Veränderung.

A. Verhalten bei Zimmertemperatur.

1. Allgemeines.

Im vorigen Kapitel ist unter anderem gezeigt worden, daß je nach der Peptisationsdauer Sole verschiedenen Trübungsgrades erhalten werden. Bei geringer Peptisationszeit entstehen stark trübe Sole, bei langer klare Lösungen.

Alle trüben Sole verwandeln sich bei Ausschluß der Kohlensäure in die klaren.

Im folgenden soll über Untersuchungen an den klaren Solen berichtet werden. Es zeigte sich bald, daß auch diese unter dem Einfluß der Kohlensäure sich zeitlich verändern. Nach einer längeren Periode, in welcher äußerlich keine Änderung festzustellen ist, beginnen die Sole sich in immer vermehrtem Maße zu trüben, bis langsame Sedimentation eintritt. Wie schon auf S. 193, Bd. **103**, berichtet wurde, können aus solchen trüb gewordenen Solen nach Austreiben der Kohlensäure wieder klare Lösungen erhalten werden. Auch treten bei Ausschluß der Kohlensäure diese charakteristischen Veränderungen nicht ein.

Um die Veränderungen zu verfolgen, wurde eine größere Menge eines Sols bereitet und ihm von Zeit zu Zeit Proben entnommen. Die Untersuchung erfolgte röntgenographisch, viskosimetrisch durch Messungen der Strömungsdoppelbrechung und der Trübung.

2. Die Veränderungen eines Sols bei nicht vollständigem Ausschluß der Kohlensäure.

In einer ersten Meßreihe wurde ein Sol untersucht, bei dem die Fällung des Hydroxyds unter langsamem Rühren erfolgte. Um die letzte Phase der Peptisation in die Untersuchung mit einzubeziehen, wurde nach 40 Stunden die geringe Menge gröberer Bestandteile durch Zentrifugieren entfernt und mit der Messung sofort begonnen. Die Konzentration des Sols betrug 4,93 g $Ni(OH)_2$ pro Liter.

*) I. Mitteilung: Kolloid-Z. **103**, 185—202 (1943).

a) Meßergebnisse.

Die zeitliche Änderung der Trübung ist in Fig. 9a dargestellt. Deutlich ergeben sich aus dem Verlauf drei Phasen. In der ersten Phase (1.—3. Tag) nimmt die Trübung stark ab, in der zweiten (3.—16. Tag) verändert sie sich nur wenig und in der dritten Phase (16.—51. Tag) nimmt sie stark zu.

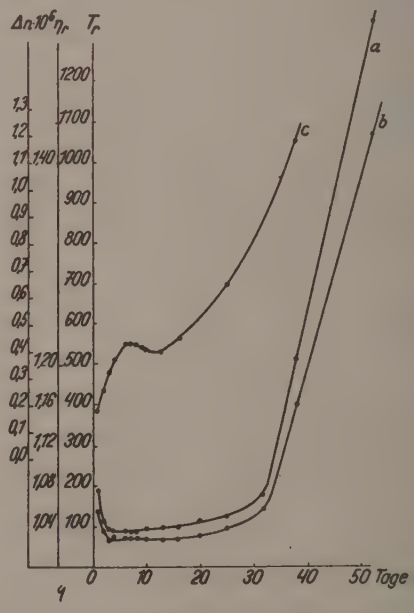


Fig. 9. Trübung (a), Viskosität (b) und Stärke der Doppelbrechung bei $G = 600$ (c).

Ein im wesentlichen gleicher Verlauf ergibt sich aus Fig. 9b für die Viskosität.

Die Messungen der Strömungsdoppelbrechung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. Der zunächst relativ große Orientierungswinkel (Fig. 10) wird kleiner und verändert sich dann eine Zeitlang nicht wesentlich. Die hier gelegentlich auftretende Erscheinung der

Polydispersität ist auf den Einfluß von Kohlensäure zurückzuführen (vgl. S. 193, Bd. **103**).

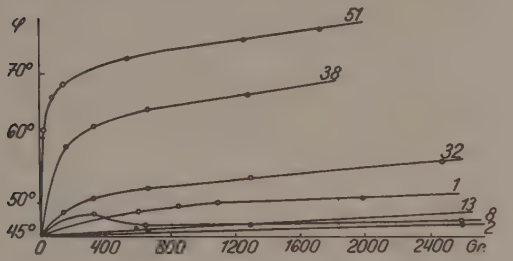


Fig. 10. Zeitliche Veränderung des Orientierungswinkels.

Anschließend findet zuerst langsam, dann immer stärker eine Zunahme des Auslöschwinkels statt.

Die Stärke der Doppelbrechung nimmt fortwährend zu (Fig. 11). Die Zunahme erfolgt aber nicht kontinuierlich. In Fig. 9c ist der Betrag der Doppelbrechung beim Gradienten $G=600$ dargestellt. Es ergibt sich ebenfalls eine Gliederung in drei Phasen, indem der Betrag der Doppelbrechung zunächst zunimmt, dann sich wenig ändert und darauf wieder stark wächst.

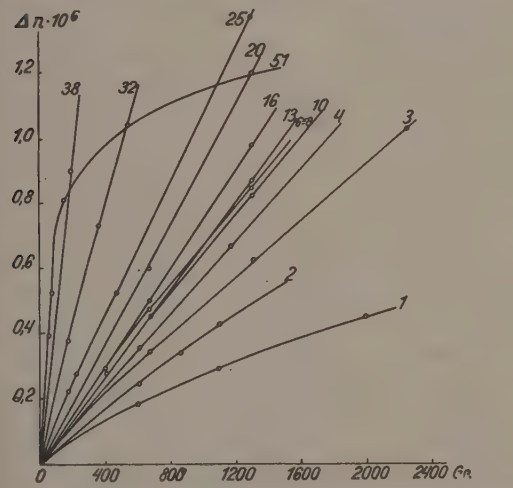


Fig. 11. Zeitliche Veränderung der Stärke der Doppelbrechung.

b) Deutung der Meßergebnisse.

b_1) Die Phase der Abnahme der Trübung. Die Abnahme von Trübung, Viskosität und Orientierung deuten darauf hin, daß die Teilchen kleiner werden, daß also eine Desaggregation stattfindet. Diese Phase stellt den Abschluß der Peptisation dar.

Aus dem geringen, aber zunehmenden Betrag der Doppelbrechung kann geschlossen werden, daß die Anordnung der Primärteilchen völlig regellos ist, so daß die Anisotropie des Sekundärteilchens nur gering ist. In dem Maße, wie der Zerfall in die stark laminardispersen Primärteilchen fortschreitet, wird auch die Stärke der Doppelbrechung größer.

b_2) Die Teilchengröße in den klaren Lösungen. Das Volumen der Teilchen erreicht beim vollständig klaren Sol ein Minimum. Es lag daher nahe, die Teilchendimensionen einerseits aus Messungen von Strömungsdoppelbrechung, andererseits röntgenographisch zu bestimmen. Auf diese Weise läßt sich entscheiden, ob in dieser Phase isolierte Primärteilchen vorliegen oder ob doch noch eine gewisse Aggregation besteht.

a') Berechnung aus Strömungsdoppelbrechung und Viskosität. Wie in der Einleitung auf S. 190, Bd. **103**, ausgeführt wurde, kann die Kurve des Orientierungswinkels zur Berechnung der Teilchendimensionen herangezogen werden. Aus dem Anstieg des Auslöschwinkels bei $G \to 0$ läßt sich nach Gleichung [11], S. 190, Bd. **103**, die Diffusionskonstante berechnen.

Der Berechnung wurden die Meßwerte vom 13. Tag zugrunde gelegt. Die Kurve des Auslöschwinkels verläuft an diesem Tag geradlinig (siehe Fig. 10), es besteht also Monodispersität.

Tabelle X gibt die Meßwerte für den Verlauf des Orientierungswinkels.

Tabelle X. Orientierungswinkel am 13. Tag der Meßreihe.

Gradient	φ (in Graden)	α in Graden)
395	45	0
672	45,5	0,5
1305	46,5	1,5
6750	50,5	5,5

Zu den Zahlenangaben ist noch folgendes zu bemerken: Bei kleinen Gradienten ist einerseits der Betrag der Doppelbrechung noch gering, andererseits weicht der Orientierungswinkel noch sehr wenig von 45° ab. Große Fehler sind daher bei seiner Bestimmung nicht zu vermeiden. Bei größeren Gradienten ist aber der optische Effekt schon bei kleinsten Abweichungen von der Auslöschrichtung sehr groß und die Bestimmung des Auslöschwinkels erfolgt sehr genau.

Zur Berechnung wurde daher der Wert beim höchsten Gradienten verwendet. Daß dies berechtigt ist, d. h. daß die Kurve geradlinig verläuft und nicht etwa gebogen ist, ergibt sich mit Sicherheit auch aus den ungenauen Werten bei kleineren Gradienten.

Nach Gleichung [11] (S. 190, Bd. **103**) ergibt sich für die Diffusionskonstante

$$D = 6445.$$

Mit Hilfe der spez. Viskosität von 1,024 (Fig. 9b), der röntgenographischen Dichte von 3,93 und der Konzentration der Lösung von 4,93 g $Ni(OH)_2$/Liter kann nach Gleichung [7] (S. 189, Bd. **103**) das Achsenverhältnis berechnet werden. Dieses beträgt:

$$p' = 44.$$

Aus der Diffusionskonstanten und dem Achsenverhältnis lassen sich nun die Teilchendimensionen nach Gleichung [12], S. 190, Bd. **103**, bestimmen. Es ergibt sich:

$$V = 4{,}5 \cdot 10^{-18} \text{ ccm},$$
$$2\,a_2 = 725 \text{ Å},$$
$$2\,a_1 = 16{,}5 \text{ Å}.$$

b') Röntgenographische Bestimmung der Teilchendimensionen. Wie schon erwähnt, entspricht dem Nickelhydroxyd in klaren Solen annähernd die Photometerkurve (e) in Fig. 8 (S. 197, Bd. **103**).

Tabelle XI. Röntgenographisch bestimmte Teilchendimensionen.

Index	B	b	β	Dimensionen in Å $\rightarrow c$ nach v. Laue	nach Jones*	$\rightarrow a$
101	1,69	0,67	1,54	16 } 16	22 } 22	
102	2,20	0,62	1,85	16 }	23 }	
110	0,69	0,60	0,13			~ 500

* Es ist zu berücksichtigen, daß die Methode von Jones stets um 10 Proz. höhere Werte liefert.

Die Halbwertsbreiten der einzelnen Reflexe sowie die daraus nach v. Laue und Jones berechneten Teilchendimensionen sind in Tabelle XI zusammengestellt. Sie stimmen gut mit den aus Strömungsdoppelbrechung und Viskosität erhaltenen Werten überein.

Die auffallend gute Übereinstimmung der nach verschiedenen Methoden bestimmten Teilchendimensionen läßt zwei Schlüsse zu:

1. In den klaren Nickelhydroxydsolen sind nur noch Primärteilchen vorhanden.
2. Die Bedingungen für die Auswertung der Messungen von Viskosität und Strömungsdoppelbrechung nach Peterlin und Stuart sind bei dem untersuchten System gut erfüllt.

b_2) Die Phase wieder zunehmender Trübung. Aus Fig. 9 ist ersichtlich, wie Trübung und Viskosität in der letzten Phase der Messung sehr stark zunehmen.

Dasselbe Verhalten zeigen die Orientierungswinkel (Fig. 10, S. 25).

Auch die Stärke der Doppelbrechung (Fig. 11) wird größer, während in der zweiten Phase keine starken Änderungen festzustellen sind. Alle diese Erscheinungen deuten auf eine Teilchenvergrößerung hin.

Röntgenographisch ergibt sich jedoch, daß sich die Primärteilchengröße kaum merklich verändert hat.

Die Teilchendimensionen sind praktisch dieselben wie die für den 13. Tag der Meßreihe berechneten (Tabelle XI).

Es muß somit eine Aggregation der Teilchen stattfinden. Es konnte festgestellt werden, daß deren Ursache in der Einwirkung der Kohlensäure liegt, die wahrscheinlich die Teilchen entladet. Diese Phase stellt somit den Beginn einer langsamen Koagulation dar. Daß die Kohlensäure nicht chemisch einwirkt, indem etwa Karbonatbrücken zwischen den Teilchen gebildet werden, geht daraus hervor, daß durch Auskochen der trüb gewordenen Lösungen wieder weitgehend klare Sole erhalten werden.

Aus Fig. 10 ergibt sich (vgl. z. B. die Messungen vom 38. und 51. Tag), daß die Orientierungswinkel bei kleinen Gradienten wohl sehr stark ansteigen, der Grenzwert $\varphi = 90^0$ aber auch bei großen Gradienten noch lange nicht erreicht wird. Es besteht somit keine strenge Monodispersität. Vielmehr muß angenommen werden, daß Teilchen sehr verschiedener Dimensionen vorhanden sind, die um einen Mittelwert herumliegen.

Es ist versucht worden, auch für die Sekundärteilchen die Form und Größe aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung zu berechnen.

Die in Fig. 9b bzw. 10 dargestellten Meßergebnisse für die relative Viskosität, die Orientierung bei $G \rightarrow 0$ sowie die hieraus nach Gleichung [11] (S. 190, Bd. **103**) berechneten Diffusionskonstanten D, ferner die Trübung (aus Fig. 9a) sind in der folgenden Tabelle XII zusammengestellt.

Tabelle XII. Meßergebnisse von Viskosität, Orientierung und Trübung.

Tag	η_r	a	G	D	Tr.
32	1,058	35,0	1600	218	185
38	1,160	20,0	200	50,0	512
51	1,428	34,5	75	10,4	1350

Berechnet man für den 51..Tag aus der Diffusionskonstanten $D = 10{,}4$ und der relativen Viskosität $\eta_r = 1{,}428$ unter Benützung der röntgenographischen Dichte von 3,93 das Achsenverhältnis und die Teilchendimensionen, so ergibt sich folgendes:

$$p' = 800,$$
$$2a_2 = 5250 \text{ Å},$$
$$2a_1 = 6{,}5 \text{ Å}.$$

Vergleicht man diese Werte mit den Dimensionen der Primärteilchen (S. 26), so ergibt sich, daß die Primärteilchen viel dicker sind.

Dieser Widerspruch kann nur durch die Annahme gedeutet werden, daß die Aggregation der Primärteilchen locker erfolgt, die Sekundärteilchen also viel Wasser einschließen (Fig. 12).

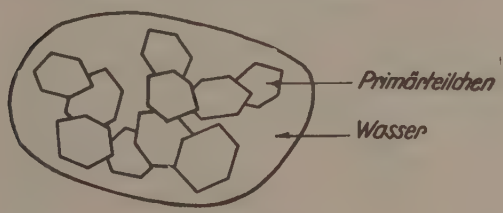


Fig. 12. Sekundärteilchen.

Infolge der Unbestimmtheit der Dichte, die man einem solchen Sekundärteilchen zuschreiben soll, ist die Berechnung der wahren Teilchendimensionen außerordentlich erschwert. Trotzdem ist der Versuch gemacht worden, unter Zuhilfenahme der Daten über die Primärteilchen zu einer Anschauung über den Bau solcher Sekundärteilchen zu gelangen.

Es sei vorweggenommen, daß es nicht gelungen ist, zu einem eindeutigen Ergebnis zu gelangen. Immerhin sollen die Berechnungen mit allem Vorbehalt hier wiedergegeben werden.

Bekannt sind die Daten über die Primärteilchen, aus denen die Sekundärteilchen zusammengesetzt sind.

Es bedeuten:

v Volumen des Primärteilchens $= 4{,}5 \cdot 10^{-18}$ ccm.

$2a_1$ Kleiner Durchmesser = 16,5 Å.

$2a_2$ Großer Durchmesser = 725 Å.

Dichte = 3,93.

c_g Gewichtskonzentration der Lösung $= 4{,}93 \cdot 10^{-3}$ g/ccm.

c Volumenkonzentration $= c_g/\text{Dichte} = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$.

n Zahl der Primärteilchen im ccm, n berechnet sich aus c und v nach der Formel

$$n = c/v \qquad [25]$$

und beträgt $n = 2{,}4 \cdot 10^{14}$.

Für das Sekundärteilchen gilt:

V Volumen des Sekundärteilchens. Dieses setzt sich aus dem Volumen der Primärteilchen ($V_{Ni(OH)_2} = N' \cdot v$) und dem Volumen des eingeschlossenen bzw. als Solvathülle die Teilchen umgebenden Wassers (V_{H_2O}) zusammen.

N' Zahl der Primärteilchen im Sekundärteilchen.

N Zahl der Sekundärteilchen im ccm.

Es gilt somit:

$$N' = n/N, \qquad [26]$$

d Dichte des Sekundärteilchens. Diese ist stets kleiner als die Dichte des Nickelhydroxydes, da die Teilchen Wasser einschließen.

$$d = \frac{3{,}93 \cdot N' \cdot v + V_{H_2O}}{V}. \qquad [27]$$

c_g' Gewichtskonzentration

$$= N(N' \cdot v \cdot 3{,}93 + V_{H_2O})$$
$$= c_g + N \cdot V_{H_2O}.$$

Die Gewichtskonzentration wird also mit der Menge des eingeschlossenen Wassers immer größer. Wenn die Teilchen kein Wasser enthielten, so wäre $c_g' = c_g$.

c' Volumkonzentration $= c'_g/d$.

Die Volumenkonzentration wird bei lockerer Aggregation auch größer, einmal weil die Gewichtskonzentration zunimmt, dann aber, weil die Dichte sinkt.

Analog zu [25] gilt:

$$N = c'/V. \qquad [28]$$

Wie schon auf S. 190, Bd. **103**, ausgeführt, hängt die Diffusionskonstante D nach Gleichung [12] sowohl vom Achsenverhältnis p' wie vom Volumen ab. Die zwischen den beiden Größen und D herrschende Beziehung soll hier nochmals wiedergegeben werden.

$$D = \frac{k \cdot T \cdot f(p')}{\eta_L \cdot V}. \qquad [12]$$

Für ein bestimmtes D sind somit unendlich viele Lösungen möglich.

Für die Messung vom 51. Tag ($D = 10{,}4$) ist in Fig. 13 die Beziehung zwischen Achsenverhältnis und Volumen dargestellt (1). Jedes Wertepaar dieser Größen stellt eine mögliche Lösung dar.

Ferner sind in Fig. 13 noch die zugehörigen Durchmesser der Rotationsellipsoide eingezeichnet, die sich für die verschiedenen Wertepaare von V und p' berechnen lassen.

Damit ergibt sich gleich eine gewisse Einschränkung der unendlich vielen Lösungen: Die Dicke des Sekundärteilchens muß mindestens gleich viel betragen wie diejenige des Primärteilchens, d. h. 16,5 Å.

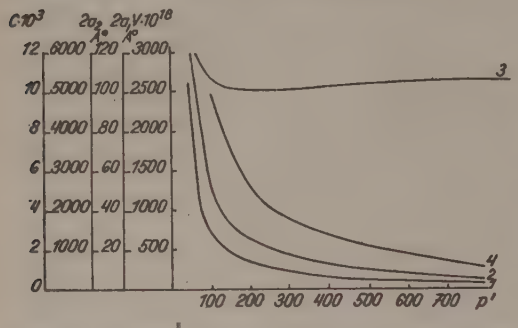


Fig. 13. Abhängigkeit von Volumen (1), kleinem Durchmesser $2a_1$ (2), großem Durchmesser $2a_2$ (3) sowie der Volumenkonzentration c' (4) vom Achsenverhältnis p'.

Das Achsenverhältnis p' kann somit nicht größer sein als 325 und das Volumen V kann den Wert von $200 \cdot 10^{-18}$ ccm nicht unterschreiten.

Zu weiteren Ergebnissen gelangt man, wenn man die spez. Viskosität zur Hilfe heranzieht.

Die Beziehung zwischen spez. Viskosität und Achsenverhältnis ist aber nicht mehr so einfach, da die Volumenkonzentration nicht mehr als konstant angenommen werden kann.

In Fig. 13 ist daher für die experimentell bestimmte spez. Viskosität von 0,428 die Beziehung zwischen Volumenkonzentration und Achsenverhältnis dargestellt. Diese ergibt sich aus der Gleichung [7], S. 189, Bd. **103**.

Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, daß mit der Abnahme des Achsenverhältnisses die Volumenkonzentration stark zunimmt, die Aggregation also lockerer erfolgt.

Nimmt man nun an, das Achsenverhältnis würde den maximal möglichen Wert von $p' = 325$ betragen, dann ergibt sich daraus eine Volumenkonzentration c' von $3{,}4 \cdot 10^{-3}$.

Nach Gleichung [28] ergibt sich die Zahl der Sekundärteilchen pro ccm zu $N = 1{,}7 \cdot 10^{13}$. Nach [26] errechnet sich weiter die Zahl der Primärteilchen in den Sekundärteilchen $N' = 14$. Hieraus ergibt sich das Volumen des Nickelhydroxydes im Sekundärteilchen

$$V_{Ni(OH)_2} = 14 \cdot 4{,}5 \cdot 10^{-18} = 63 \cdot 10^{-18} \text{ ccm}.$$

Da das Gesamtvolumen $V = 200 \cdot 10^{-18}$ ccm beträgt, so enthält also das Sekundärteilchen $137 \cdot 10^{-18}$ ccm Wasser.

Auf diese Weise können auch für andere Achsenverhältnisse die Teilchendaten berechnet werden. Einige Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle XIII zusammengestellt, wobei auch die Messungen vom 32. und 38. Tag berücksichtigt wurden.

Tabelle XIII. Mögliche Dimensionen der Sekundärteilchen.

Tag	p'	$V \cdot 10^{18}$ in ccm	$2a_1$ in Å	$2a_2$ in Å	$c' \cdot 10^3$	N'	$V_{Ni(OH)_2}$	N' (Trüb)
32.	107	34,5	18	1918	1,26	6,5	29	1,9
	75	72	29	2176	1,78	9,5	43	
	50	125	46	2284	2,66	11	50	
38.	200	75	15,3	3060	1,87	9,5	43	5,3
	100	158	31	3114	3,73	10	45	
	50	545	75	3732	7,35	18	81	
51.	325	200	16,5	5100	3,4	14	63	14
	200	350	25	5000	5,0	17	76	
	100	770	52	5250	10,0	18	81	
	50	2630	125	6250	20,0	31	140	

Als Ergebnis kann festgestellt werden, daß eine eindeutige Bestimmung der Teilchendimensionen aus Viskosität und Orientierung grundsätzlich nicht möglich ist. Alle die in Tabelle XIII angeführten Wertepaare lassen sich mit den Messungen vereinbaren.

Andererseits ist auch nicht zu erwarten, daß das Sol nur Sekundärteilchen einer bestimmten Art enthält; es können sehr gut bis zu einem gewissen Grad mehrere der möglichen Sekundärteilchen nebeneinander bestehen.

Um zu entscheiden, welche der möglichen Sekundärteilchen vorherrschen, wurde die Teilchengröße aus den Trübungsmessungen zu bestimmen versucht.

Für ein Sol, das nur Primärteilchen enthält, gilt das Rayleighsche Gesetz (vgl. S. 191, Bd. **103**) in der Form:

$$J_1 = k \cdot n \cdot v^2.$$

k Konstante.

Entsprechend gilt nach der Aggregation:

$$J_2 = k \cdot N \cdot V_{Ni(OH)_2}{}^2.$$

Dabei ist zu berücksichtigen, daß

$$V_{Ni(OH)_2} = N' \cdot v, \text{ und } N = n/N'.$$

Somit ist

$$J_2 = k \cdot n \cdot N' \cdot v^2, \text{ und } J_2/J_1 = N'. \quad [29]$$

Das Verhältnis der Intensitäten gibt also direkt die Zahl der im Sekundärteilchen enthaltenen Primärteilchen.

Die Trübung betrug am 13. Tag der Meßreihe, wo das Sol nur Primärteilchen enthielt, 96 Proz. Die Trübungen am 32., 38. und 51. Tag sind aus Tabelle XII, S. 26 ersichtlich. Hieraus berechnen sich die in der Tabelle XIII (letzte Kolonne) aufgeführten Werte für N'. Diese können nun mit denjenigen aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung berechneten Werten für N' verglichen werden.

Eine gute Übereinstimmung besteht am 51. Tag für das Achsenverhältnis $p' = 325$. Danach könnte gefolgert werden, daß die Primärteilchen vorzugsweise in der a-Richtung aggregieren, wobei größere plättchenförmige Gebilde entstehen, deren Dicke ungefähr gleich derjenigen eines Primärteilchens wäre.

Am 38. und noch mehr am 32. Tage sind jedoch starke Abweichungen festzustellen. Es kann somit nicht entschieden werden, welche der möglichen Sekundärteilchen wirklich vorliegen. Der Grund für die fehlende Übereinstimmung dürfte in erster Linie in der keineswegs strengen Monodispersität der untersuchten Systeme liegen, von der auf S. 26 die Rede war. Strömungsoptisch werden bei kleineren Gradienten die größten Teilchen des Sols erfaßt, da sich diese leichter orientieren. Die hieraus berechneten Werte für N' stellen daher Maximalwerte dar.

An der Lichtstreuung sind hingegen alle Teilchen der Lösung beteiligt. Aus den nephelometrischen Messungen ergeben sich daher Mittelwerte.

Die am 51. Tag festgestellte Übereinstimmung von N' sagt daher auch nichts Eindeutiges aus. Aus dem Gang von N' am 32. und 38. Tag ist zu schließen, daß die Sekundärteilchen am 51. Tag ein bedeutend kleineres Achsenverhältnis besitzen als 325. Es scheint, daß anfänglich die Primärteilchen vorzugsweise in der a-Richtung aggregieren, wobei große plättchenförmige Teilchen entstehen. In späteren Stadien nimmt auch die Dicke der Sekundärteilchen zu, wobei der Aufbau noch viel lockerer wird. Diese Annahme steht in Übereinstimmung mit der ständig zunehmenden Stärke der Doppelbrechung.

Obwohl eine eindeutige Bestimmung der Dimensionen der Sekundärteilchen nicht möglich ist, läßt sich doch aus der Tabelle XIII die Größenordnung der Teilchen entnehmen. Ferner kann festgestellt werden, daß die Sekundärteilchen einen ungemein lockeren Aufbau besitzen.

3. Teilchengrößen bei weiteren klaren Lösungen.

Bei einem zweiten, in gleicher Weise bereiteten Sol konnten mehrere Messungen der Strömungsdoppelbrechung ausgewertet werden. Die Kurven der Orientierungswinkel verliefen wiederum geradlinig, aber sehr flach, so daß bei kleineren Gradienten eine genaue Feststellung der Abweichung von 45° nicht möglich war.

Die Konzentration betrug 5,11 g $Ni(OH)_2$/Liter.

Die Meßresultate von Viskosität und Orientierung sowie deren Auswertung finden sich in den

Tabelle XIV. Meßergebnisse.

Tag der Messung	ηr	$G\zeta$.	a
2	1,022	6750	1,3
4	1,022	4340	1,0
6	1,023	6750	4,0

Tabelle XV. Teilchendimensionen aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung.

Tag der Messung	p'	$v \cdot 10^{18}$	$2a_3$ in Å	$2a_1$ in Å
2	39	1,39	12	470
4	39	1,66	13	500
6	42	4,03	16	685

Tabelle XVI. Röntgenographisch bestimmte Teilchendimensionen.

Tag der Messung (Stäbchendicke)	Index	B	b	β	Teilchendimensionen in Å → c nach v. Laue	→ c nach Jones	→ a nach Jones
2.	001	2,35	0,60	2,07	18	22	
	101	1,73	0,56	1,40	16 } 16	24 } 21	
($d = 0{,}45$)	102	2,44	0,56	2,20	15	17	
	110	0,63	0,52	0,15			~ 400
4.	001	2,52			17		
	101	1,82			16 } 17		
($d = 0{,}53$)	102	2,31			17		
6.	001	2,26	0,64	1,92	19	23	
	101	1,69	0,64	1,27	16 } 17	26 } 23	
	102	2,07	0,58	1,76	17	21	
($d = 0{,}50$)	110	0,71	0,58	0,17			~ 400

Tabellen XIV und XV. Andererseits zeigt Tabelle XVI die röntgenographischen Ergebnisse.

Die Übereinstimmung ist also auch hier befriedigend.

Im Verlauf dieser Arbeit ist wiederholt auf die Rolle der Rührgeschwindigkeit während des Fällens des Hydroxyds hingewiesen worden. Wie röntgenographisch festgestellt wurde, werden beim Fällen unter raschem Rühren Sole mit kleineren Primärteilchen erhalten.

Eine derartige Lösung wurde nun näher untersucht.

Die Konzentration der Lösung betrug 4,90 g $Ni(OH)_2$/Liter. Die Ergebnisse zweier Messungen, die an aufeinanderfolgenden Tagen durchgeführt wurden, sind in Tabelle XVII zusammengestellt.

Tabelle XVII. Meßresultate von Trübung, spez. Viskosität und Strömungsdoppelbrechung.

Messung	Trübung	η_r	Gradient	a	$\Delta n \cdot 10^6$
1.	56	1,030	3020	—	0,65
			5830	1,0	1,26
			11400	2,0	
2.	45	1,028	3020	—	0,88
			11400	1,5	
2a.			342	—	0,24
			1305	—	0,87
			3020	1,5	
			5830	3,5	
			11400	6,5	

Zur Kontrolle wurde am zweiten Tag eine weitere Bestimmung der Strömungsdoppelbrechung durchgeführt [2a], nachdem das Sol mit Glyzerin im Verhältnis 1:1 verdünnt wurde. Dadurch konnte eine größere Abweichung des Orientierungswinkels von der 45°-Lage festgestellt werden, was die Genauigkeit der Messung erhöhte.

In Fig. 14 und 15 sind die Messungen der Strömungsdoppelbrechung graphisch dargestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei Messung 2a die Konzentration nur halb so groß, die Viskosität aber 4,46mal so groß ist. Werden in Fig. 14 und 15 die zur Messung 2a gehörigen Gradienten mit 4,46 bzw. mit $4{,}46/2 = 2{,}23$ multipliziert, dann fällt Messung 2a praktisch mit Messung 2 zusammen:

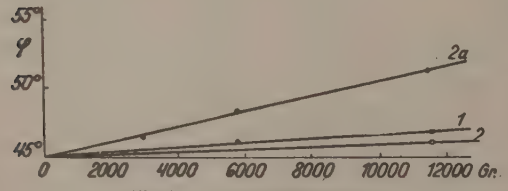


Fig. 14. Orientierungswinkel.

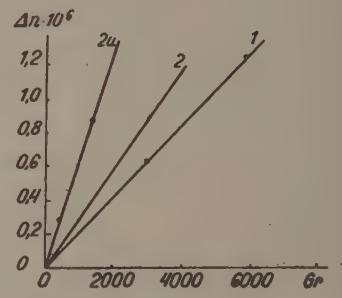


Fig. 15. Stärke der Doppelbrechung.

Für die Teilchendimensionen ergeben sich die in der folgenden Tabelle XVIII angegebenen Daten.

Tabelle XVIII. Teilchendimensionen aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung.

p'	$v \cdot 10^{18}$ in ccm	$2a_3$ in Å	$2a_1$ in Å
56	0,87	450	8,5
52	0,71	413	8,0

Tabelle XIX. Röntgenographisch bestimmte Teilchendimensionen.

Index	B	b	β	Teilchendimensionen in Å	
				$\rightarrow c$ nach v. Laue	$\rightarrow a$ nach Jones
001	3,76			11,5	
101	2,26			9,5 } 11	
102	3,00			11,5	
110	0,75	0,66	0,13		~500

Stäbchendurchmesser: 0,45.

Die röntgenographischen Ergebnisse sind in der Tabelle XIX zusammengestellt. (Da bei beiden Messungen dieselbe Teilchengröße gefunden wurde, ist nur eine Zahlenangabe gemacht worden.) Nach beiden Methoden werden also Teilchendimensionen gefunden, die miteinander übereinstimmen und kleiner als bei den beiden ersten Meßreihen sind.

4. Sole aus Nickelnitratlösung

Die Sole wurden in gleicher Weise wie diejenigen aus Nickelchlorid bereitet. Hinsichtlich der Peptisation konnten keine Unterschiede festgestellt werden.

Hingegen zeigte es sich, daß die Lösungen aus Nickelnitrat bedeutend unbeständiger waren. Schon sehr bald trat die durch Kohlensäure bedingte Trübung auf, die sich steigerte, bis schließlich Sedimentation des Sols eintrat.

Es ist möglich, daß die größere Beständigkeit der Sole aus Nickelchlorid auf dem Einfluß des Cl-Ions beruht. Hydroxydniederschläge aus Nickelchloridlösung halten Cl-Ionen hartnäckig fest. Es ist denkbar, daß die Aufladung der Teilchen auch dadurch zustande kommen kann, daß an der Oberfläche gebundene Cl-Ionen wegdissoziieren und die Teilchen positiv geladen zurücklassen.

Nitrationen werden hingegen sehr leicht ausgewaschen. Die größere Unbeständigkeit der Sole aus Nickelnitrat könnte daher auf eine ungenügende elektrische Aufladung der Teilchen zurückgeführt werden.

Die Konzentration der untersuchten Lösung betrug 5,08 g $Ni(OH)_2$/Liter.

Röntgenographisch ergaben sich Teilchendimensionen von $c = 15$ Å (nach v. Laue) und $a = 500$ Å (nach Jones). Sie entsprechen also den bei den Solen aus Nickelchlorid gefundenen. Auf die näheren Zahlenangaben wurde daher verzichtet. Die zeitliche Veränderung von Trübung und Viskosität (Fig. 16) erfolgt sehr ähnlich wie bei Solen aus Nickelchloridlösungen. Die zweite Phase ist aber viel weniger ausgeprägt. Außerdem liegen die Minima für Viskosität ($\eta_r = 1{,}038$) und Trübung (92 Proz.) bei etwas höheren Werten. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Desaggregation nicht vollständig, d. h. bis zu den Primärteilchen, erfolgt, indem die Aggregation schon etwas früher einsetzt. Die Lösungen sind also bedeutend empfindlicher gegen Kohlensäure.

Die Ergebnisse der Strömungsdoppelbrechung (Fig. 17 und 18) bestätigen diese Annahme. Der Verlauf der Kurven entspricht im wesentlichen denjenigen in Fig. 10 und 11 (S. 25), mit dem Unterschied, daß die zweite Phase nur angedeutet, aber nicht erreicht wird.

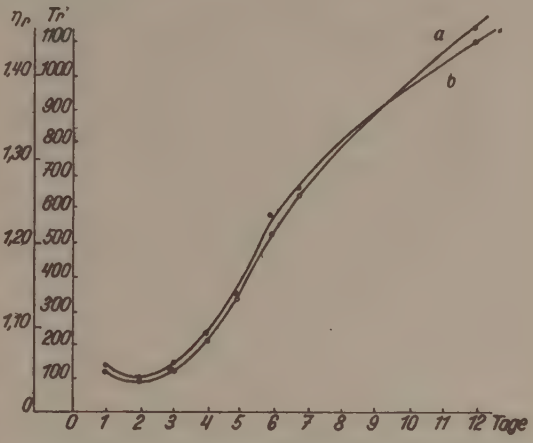


Fig. 16. Zeitliche Änderung von Trübung (a) und Viskosität (b).

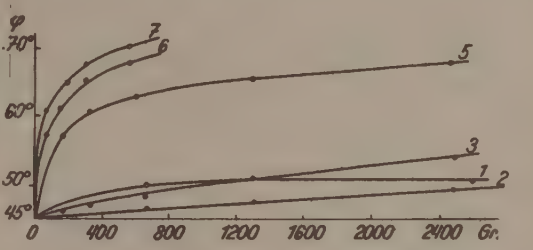


Fig. 17. Zeitliche Veränderung des Orientierungswinkels.

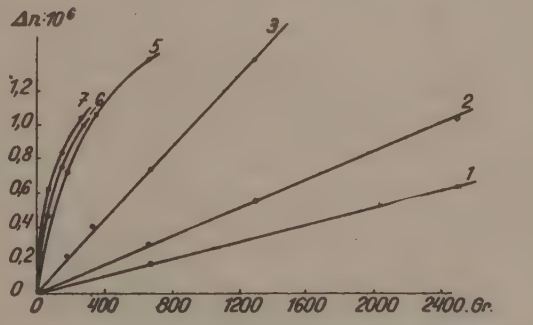


Fig. 18. Zeitliche Veränderung der Stärke der Doppelbrechung.

B. Die Alterung von Nickelhydroxydsolen bei erhöhter Temperatur.

1. Allgemeines Verhalten.

Nickelhydroxydsole können längere Zeit auf Siedetemperatur erhitzt werden. Eine Koagulation tritt erst nach einem Kochen von mehreren Tagen ein.

Beim Erhitzen verändert sich das Aussehen des Sols in charakteristischer Weise, indem die Trübung stark zunimmt und die Farbe vom intensiven Grasgrün in ein matteres Grün mit einem Stich ins Weißliche übergeht.

Röntgenographisch wurde eine Verschärfung der Linien festgestellt. Die Basis und Pyramidenreflexe waren aber selbst nach einem Erhitzen von mehreren Tagen noch nicht vollständig scharf. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, daß das Glas Spuren von Silikat abgibt, das dann als Schutzkolloid wirkt. Auch ein geringer Karbonatgehalt scheint auf die Alterung hemmend zu wirken.

Hydroxyd aus Nitrat altert beträchtlich rascher. Eine Nitratlösung, die bei Siedetemperatur mit einem Laugenunterschuß von 3 Proz. gefällt und drei Tage am Rückflußkühler gekocht wurde, wies nahezu vollständig scharfe Linien auf. Die Photometerkurve ist in Fig. 8f, S. 197, Bd. **103**, zu sehen.

Um die Veränderungen beim Erhitzen zu verfolgen, wurde ein Sol aus Nickelchlorid hergestellt und am Rückflußkühler mehrere Stunden bei Siedetemperatur gealtert. Die Untersuchung erfolgte nach den bisherigen Methoden, ferner auch im Ultramikroskop.

Die Konzentration der Lösung betrug 5,11 g $Ni(OH)_2$/Liter.

2. Meßergebnisse.

Die Trübung (Fig. 19a) nimmt stark zu. Es findet also eine Teilchenvergröberung statt. Dies wird durch ultramikroskopische Messungen bestätigt, indem die Zahl der sichtbaren Ultramikronen in immer steigendem Maße zunimmt (Fig. 19b). Die angegebenen Werte beziehen sich auf ein ausgegrenztes Volumen von $5{,}1 \cdot 10^{-10}$ ccm und das Sol in zehnfacher Verdünnung. Aus der Abnahme der Viskosität (Fig. 19c) folgt, daß die Teilchen dicht bleiben und hauptsächlich in der c-Richtung wachsen.

Eine Berechnung des Achsenverhältnisses ist infolge der Polydispersität des Systems nicht möglich.

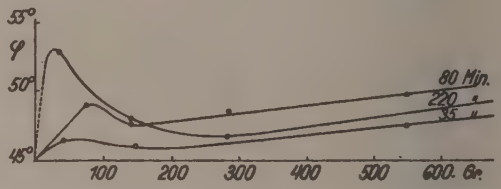


Fig. 20. Zeitliche Veränderung des Orientierungswinkels beim Erhitzen.

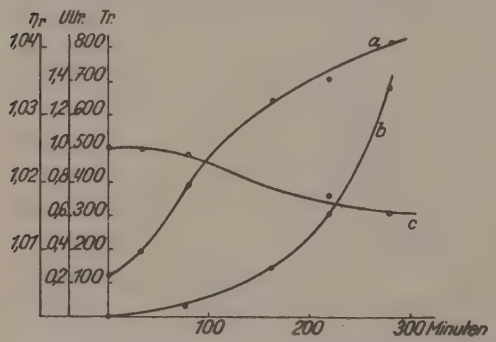


Fig. 19. Änderung von Trübung (a), Zahl der sichtbaren Ultramikronen (b) und der Viskosität (c) beim Erhitzen des Sols.

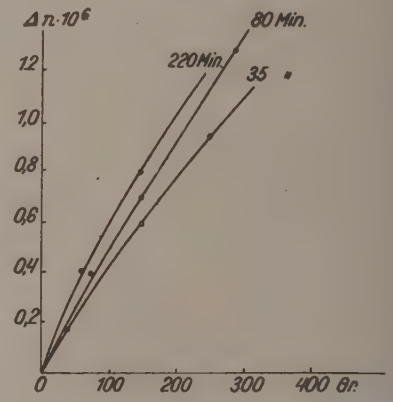


Fig. 21. Zeitliche Veränderung der Stärke der Doppelbrechung beim Erhitzen.

Tabelle XX. Änderung der Kristallgröße beim Erhitzen.

Zeit in Stunden (Stäbchendicke)	Index	B	b	β	Dimensionen in Å nach Jones $\rightarrow c$		$\rightarrow a$
3,7	001	1,50	0,66	1,03	43	57	
	101	1,13	0,66	0,60	55		
($d = 0{,}51$)	102	1,03	0,64	0,50	74		
	110	0,71	0,58	0,11			~ 600
6	001	1,32	0,75	0,71	64	72	
	101	1,02	0,69	0,41	83		
($d = 0{,}62$)	102	1,03	0,62	0,53	69		
	110	0,60	0,60				~1000
12	001	1,07	0,75	0,43	104	94	
	101	0,94	0,66	0,37	92		
($d = 0{,}57$)	102	0,94	0,60	0,43	87		
	110	0,60	0,60				≥1000

Einige Messungen der Strömungsdoppelbrechung sind in Fig. 20 und 21 dargestellt. Aus den Kurven der Orientierungswinkel (Fig.20) geht hervor, daß eine Polydispersität auftritt, die im Verlauf der Alterung ständig zunimmt. Dies bedeutet, daß beim Erhitzen neben den kleinen Teilchen solche von viel größerer Masse entstehen.

Aus den auf S. 32 erwähnten Gründen kann eine Berechnung der Teilchendimensionen nicht durchgeführt werden.

Die röntgenographischen Untersuchungen, die in Tabelle XX zusammengestellt sind, lassen eine Vergröberung der Kristallite erkennen. Trotz den nur ungenauen Bestimmungen der Dimensionen in der *a*-Richtung ist eine Bevorzugung des Wachstums in der *c*-Richtung erkennbar.

3. Deutung.

Zusammenfassend ergibt sich, daß beim Erhitzen bedeutend größere Teilchen entstehen. Die Lösungen enthalten dann zwei verschiedene Teilchensorten. Die kleineren bestehen aus einzelnen Kristallblättchen. Die größeren sind bedeutend dicker und weisen ebenfalls eine große Dichte auf. Da infolge der Polydispersität der Lösung die Teilchengröße aus Strömungsdoppelbrechung und Viskosität sich nicht berechnen läßt, kann nicht entschieden werden, ob die größeren Teilchen Einzelkriställchen oder dichte, durch orientierte Verwachsung entstandene Aggregate sind.

Elektronenoptische Aufnahmen ermöglichten es, diese Frage zu entscheiden und erbrachten im weiteren eine Bestätigung der hier gezogenen Schlüsse. Näheres über die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen findet sich bei W. Feitknecht, R. Signer und A. Berger (5).

IV. Die Koagulation von Nickelhydroxydsolen.

Die durchgeführten Untersuchungen über die Elektrolytkoagulation von Nickelhydroxydsolen haben mehr orientierenden Charakter. Die Untersuchungen beschränken sich lediglich auf das Verhalten eines Sols bestimmter Konzentration (5 g $Ni(OH)_2$/Liter) gegenüber einem Zusatz von NaCl.

1. Die Fällungskonzentration.

Es wurde zunächst geprüft, inwieweit sich die Koagulation durch einen bestimmten Fällungswert charakterisieren lasse. Seine Bestimmung war dadurch etwas erschwert, daß das mit einem Elektrolytüberschuß versehene und also sicher ausgefällte Sol äußerst langsam sedimentierte. Die mit verschiedenen Mengen NaCl versetzten Sole wurden daher zentrifugiert (5 Min. 2000 Touren). Auf diese Weise konnte recht genau festgestellt werden, bei welcher NaCl-Konzentration völlige Sedimentation erfolgte. Die auf diese Weise ermittelte Fällungskonzentration betrug 8—10 Millimol im Liter bei einer ursprünglichen NaCl-Konzentration von ungefähr 1,5 Millimol im Liter.

2. Viskositätsmessungen.

Mehrere Proben ein und desselben Sols wurden mit verschiedenen Mengen Elektrolytlösung versetzt und von Zeit zu Zeit ihre Durchflußgeschwindigkeit im Ostwaldschen Viskosimeter bestimmt. Vor der Messung wurden die Sole gut umgeschüttelt. Die Zeit zwischen Umschütteln und Beginn der Messung wurde konstant gehalten.

Tabelle XXI. Zeitliche Änderung von Durchflußgeschwindigkeit und Viskosität bei Solen mit verschiedenem Elektrolytgehalt.
Durchflußgeschwindigkeit für Wasser: 63,2 Sek.

Konz. in Millim.	Zeit in Stunden	Durchflußgeschwindigkeit in Sekunden	η_r
1,0	0	65,0	1,028
	11,5	71,8	1,136
	26,5	74,8	1,183
	50,0	75,6	1,196
	98	78,7	1,245
	146	83,7	1,324
	194	104,6	1,655
3,9	0	65,5	1,036
6,8	0	66,6	1,054
	13,0	97,0	1,535
	26	98,8	1,563
	56	124,5	1,970
	75	126,0	2,000
	119	**154,3**	**2,441**
	145	148,8	2,354
	165	121,7	1,925
7,8	0	105,7	1,672
	12	153,7	2,115
	24,5	135,0	2,136
	53	140,8	2,228
	100	144,5	2,286
	148	148,2	2,345
9,8	0	102,0	1,614
	12,0	146,2	2,313
	26	**146,3**	**2,315**
	82	140,2	2,218
	130	139,4	2,206
13,7	0	116,0	1,835
	9,5	149,7	2,368
	12,5	**154,7**	**2,448**
	26	150,0	2,373
	75	133,0	2,104
29,4	0	147,5	2,333
	0,5	**154,8**	**2,449**
	12	149,7	2,369
	26	142,0	2,247

Die Reproduzierbarkeit war unter diesen Bedingungen befriedigend.

Die zeitlichen Veränderungen der Durchflußgeschwindigkeit sind in Fig. 22 dargestellt. Die nach längeren Zeiten gemessenen Werte sowie die Durchflußgeschwindigkeiten unmittelbar nach Elektrolytzusatz, ferner die berechneten Werte für die Viskosität sind aus Tabelle XXI zu entnehmen.

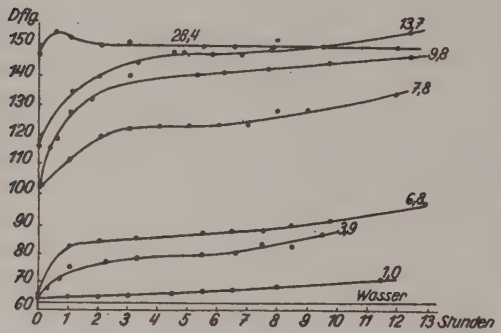


Fig. 22. Zeitliche Veränderung der Durchflußgeschwindigkeit bei verschiedenen Elektrolytzusätzen (Konz. in Millimol).

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Die Viskosität hängt sehr stark von der Elektrolytkonzentration ab. Schon bei der sehr geringen Erhöhung der Elektrolytkonzentration um 1,0 Millimol wird mit der Zeit eine Erhöhung der Viskosität festgestellt, die fast linear erfolgt.

Bei höheren Konzentrationen, bis 6,8 Millimol, ist unmittelbar nach Zugabe des Elektrolytes nur eine geringe Änderung der Zähigkeit festzustellen. In der folgenden Stunde nimmt sie aber stark zu, um nachher wieder langsamer und ebenfalls fast linear anzusteigen.

Wird die Elektrolytkonzentration weiter gesteigert, dann ist eine sprunghafte Erhöhung der Viskosität schon unmittelbar nach der Zugabe des Elektrolyten festzustellen.

Die Zähigkeit steigt dann noch weiter an, und zwar in etwa gleicher Weise wie bei kleineren Elektrolytkonzentrationen.

In Fig. 23 sind die Werte für die Durchflußgeschwindigkeit nach vier Stunden, wo also die Kurven schon recht flach verlaufen, in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration dargestellt. Daraus ist zu entnehmen, daß bei der geringen Änderung der Elektrolytkonzentration von 6,8 auf 7,8 Millimol eine gewaltige Erhöhung der Zähigkeit erfolgt.

Es existiert somit ein Gebiet, wo die Zähigkeit am empfindlichsten von der Elektrolytkonzentration abhängt, dies ist unmittelbar vor der Ausfällung der Fall.

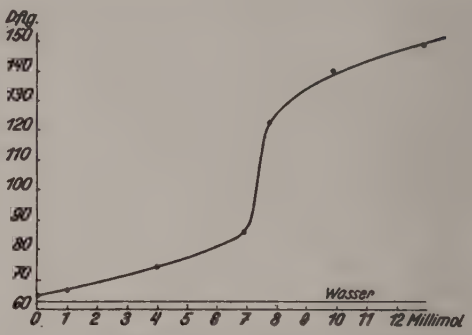


Fig. 23. Durchflußgeschwindigkeit nach 4 Stunden in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration.

Bei größeren Zusätzen von Elektrolyt sind die Unterschiede in der Viskosität nicht mehr so groß.

Mit der Zeit erreicht die Viskosität ein Maximum, um dann wieder abzunehmen. (In Tabelle XXI sind die entsprechenden Werte hervorgehoben.) Die maximale Zähigkeit ist also für alle mit verschiedenen Mengen Elektrolyt versetzten Sole annähernd konstant und liegt bei dem sehr hohen Wert von $\eta_r = 2{,}4$.

Das Maximum der Viskosität wird um so früher erreicht, je größer die zugesetzte Menge an Elektrolyt ist. Bei der hohen Konzentration von 29,4 Millimol ist dies schon nach 30 Minuten der Fall. Bei der geringsten Konzentration von 1,0 Millimol wird die maximale Zähigkeit während der Dauer der Messungen überhaupt nicht erreicht; hingegen kann aus dem Verlauf der Werte in Tabelle XXI geschlossen werden, daß dies nach einer entsprechend langen Zeit doch noch der Fall sein kann.

Ähnliche Änderungen der Viskosität, wie sie aus Fig. 22 ersichtlich sind, hat G. Wiegner (34) an Tonsuspensionen beobachtet, nachdem diese mit sehr geringen Mengen Elektrolyt versetzt wurden. Bei Zusatz eines Überschusses an Elektrolyt erreichte die Viskosität sehr rasch ein Maximum und nahm dann mit der Zeit stark ab.

Gann (35), der die Koagulationsgeschwindigkeit von Aluminiumhydroxydsolen untersuchte, fand bei Verwendung einwertiger Elektrolyte Zähigkeitskurven, die S-förmig verliefen und einem autokatalytischen Verlauf entsprachen. Es erwies sich ferner, daß der Kurvenverlauf von der Solkonzentration abhing. Der Grund, weshalb in dem vorliegenden Fall nicht auch ein S-förmiger Verlauf beobachtet wurde, liegt sehr wahrscheinlich darin, daß das Nickelhydroxydsol bei einer zu hohen Konzentration untersucht wurde. Wie Gann feststellte, verschiebt sich nämlich der Wendepunkt bei höherer Solkonzentration (über 1,5 g $Al(OH)_3$/Liter) mehr an den Anfang der Koagulationsgeschwindigkeitskurve und wird immer schwerer zu erkennen.

Da die Viskosität bei verschiedenen Elektrolytzusätzen schließlich annähernd denselben Maximalwert erreicht, kann geschlossen werden, daß in diesem Zeitpunkt die Größe und Beschaffenheit der Sekundärteilchen bzw. Flocken im wesentlichen dieselbe ist. Da die maximale Durchflußgeschwindigkeit viel höher liegt als bei Nickelhydroxydsuspensionen vor der Peptisation (vgl. S. 197, Bd. **103**), wird hier die Aggregation der Primärteilchen wohl viel lockerer sein. Dies wurde bestätigt durch Messungen des Sedimentationsvolumens. Bei einer Zentrifugierdauer von 5 Min. und 2000 Touren wurde dieses zu 60 ccm/g Nickelhydroxyd bestimmt. Das Sedimentationsvolumen des Nickelhydroxydes vor der Peptisation betrug jedoch nach Seite 196, Bd. **103**, nur 22 bis 26 ccm/g $Ni(OH)_2$.

Bei geringeren Zähigkeitswerten sind kleinere Sekundärteilchen anzunehmen, die wohl noch eine Ladung tragen dürften. G. Wiegner (36) hat anläßlich einer ultramikroskopischen Untersuchung über die Elektrolytkoagulation von Goldsol gefunden, daß größere Ultramikronen für kleinere als Koagulationskeime wirken. Gann gelangt bei der Untersuchung der Koagulation von Aluminiumhydroxydsolen zu denselben Schlüssen. Die Primärteilchen aggregieren somit mit der Zeit vorzugsweise an die vorhandenen Sekundärteilchen und viel weniger unter sich selbst.

Die nach Erreichung des Maximalwertes festgestellte Abnahme der Viskosität läßt den Schluß zu, daß es sich hier, wie bei den von G. Wiegner untersuchten Tonsuspensionen, um einen Schrumpfungsprozeß handelt. Dies steht in Übereinstimmung mit der auf S. 196, Bd. **103**, beschriebenen Beobachtung, daß das Sedimentationsvolumen von Nickelhydroxyd, das unter einer Elektrolytlösung stehen gelassen wird, mit der Zeit abnimmt.

3. Sedimentationsvolumen.

Es wurde versucht, die Veränderungen der Sekundärteilchengröße durch Messungen des Sedimentationsvolumens zu verfolgen.

Zu diesem Zwecke wurden die mit verschiedenen Mengen Elektrolyt versetzten Lösungen wie üblich zentrifugiert.

Die vorher bestimmten Durchflußgeschwindigkeiten betrugen 102,0, 134,3, 157,6 und 150,0 Sek. Das Sedimentationsvolumen war aber konstant und betrug 60 ccm/g.

Dieses Ergebnis stellt jedoch nur scheinbar einen Widerspruch dar. Man muß bedenken, daß bei den untersuchten Systemen die Sekundärteilchen äußerst locker gebaute und leicht deformierbare Gebilde sind. Nimmt man an, daß sie sich nur in der Größe unterscheiden, nicht aber im Aufbau, so ergibt sich, daß die Unterschiede im Sedimentationsvolumen nur sehr gering sein können.

Größere Unterschiede im Sedimentationsvolumen wären andererseits nur dann zu erwarten, wenn die Aggregation der Primärteilchen verschieden erfolgte. Daß dies nicht der Fall ist, kann aber auch daraus geschlossen werden, daß nach vollendeter Koagulation stets annähernd dieselbe Zähigkeit erreicht wird.

4. Peptisation der koagulierten Niederschläge.

Um die Bindungsfestigkeit der Primärteilchen in den Sekundärteilchen bzw. Flocken abzuschätzen, wurde untersucht, inwieweit die Peptisation reversibel ist.

70 ccm des klaren Sols wurden mit 5 ccm 2 n NaCl-Lösung versetzt, sofort zentrifugiert und ausgewaschen. Nach dreimaligem Auswaschen wurde eine kolloide Lösung von geringem Gehalt an Nickelhydroxyd erhalten. Die Lösung war infolge des noch relativ hohen Gehaltes an Elektrolyt unbeständig und koagulierte im Verlauf von 2—3 Stunden.

Nach 4maligem Auswaschen wurde ein Sol von viel höherer Konzentration, nämlich 2 g $Ni(OH)_2$/Liter erhalten. Die Trübung war sehr stark; sie betrug 1110 Proz. Die Viskosität war hingegen auffallend gering ($\eta_r = 1{,}088$). Schon nach einer Stunde war der Beginn einer Sedimentation festzustellen, und nach 24 Stunden war das Sol vollständig sedimentiert. Eine klare Lösung konnte nicht erhalten werden.

Wird nach dem Elektrolytzusatz zum Sol etwas gewartet, dann gelingt es beim Auswaschen nicht mehr, den Bodenkörper zur Peptisation zu bringen. Die Teilchen sind wohl schon zu stark zusammengebacken.

5. Strömungsdoppelbrechung.

Die Methode der Strömungsdoppelbrechung erwies sich bei der Untersuchung der Koagulation als wenig geeignet.

Der Hauptgrund liegt in der starken Trübung derartiger Systeme. Durch Verdünnen (es wurde wiederum Glyzerin verwendet) kann die Sichtbarkeit allerdings verbessert werden, der optische Effekt wird aber bei kleineren Gradienten zu gering, um eine Messung zu ermöglichen.

Bei größeren Gradienten dagegen erreicht der Orientierungswinkel schon weitgehend den Sättigungswert.

Als weitere Komplikation kommt dazu, daß die zu untersuchende Lösung sich während der Messung, die eine gewisse Zeit erfordert, stark verändert.

Es ließen sich deshalb nur qualitative Aussagen über die Anisotropie der Sekundärteilchen machen.

Es ergab sich, daß in allen Stadien der Koagulation noch eine Anisotropie festzustellen ist. Wird das Sol mit einem Überschuß von NaCl versetzt, dann ist die Stärke der Strömungsdoppelbrechung allerdings gering.

Dasselbe ist der Fall bei der im vorigen Abschnitt beschriebenen Lösung, die durch Peptisation des koagulierten Sols erhalten wurde.

Bei geringeren NaCl-Konzentrationen ist der Betrag der Strömungsdoppelbrechung größer. So wurde bei einer Konzentration von 5,9 Millimol ein Effekt festgestellt, der nur um weniges kleiner war als derjenige der Ausgangslösung.

V. Untersuchungen an Magnesiumhydroxyd.

1. Einleitung.

Das Magnesiumhydroxyd tritt wie das Nickelhydroxyd in laminardisperser Form auf. Es wurde daher untersucht, inwieweit es sich auch in kolloidchemischer Hinsicht ähnlich verhält.

Fricke, Schnabel und Beck haben sich eingehend mit dem Magnesiumhydroxyd beschäftigt, indem sie den Zusammenhang zwischen Wärmeinhalt und Oberfläche der Primärteilchen untersuchten (37). Dabei haben sie die Beobachtung gemacht, daß das Magnesiumhydroxyd beim Auswaschen mit Hilfe der Zentrifuge große Neigung hat, kolloid in Lösung zu gehen.

Die Erscheinung ist also dieselbe wie beim Nickelhydroxyd. Sie unterscheidet sich aber in folgenden Punkten:

1. Das Auswaschen muß mit ausgekochtem Wasser vorgenommen werden. Dies deutet auf höhere Kohlensäureempfindlichkeit der Sole hin. Mit gewöhnlichem destilliertem Wasser konnte nie eine Peptisation beobachtet werden.

2. Die Peptisationsgeschwindigkeit des Magnesiumhydroxydes ist viel größer. Beim dritten Auswaschen geht gewöhnlich schon die Hauptmenge des Bodenkörpers kolloid in Lösung. So wurde bei Verwendung von 20 ccm 0,5 n $MgCl_2$-Lösung, die mit 0,5 n NaOH gefällt wurde, eine Solkonzentration von 2,05 g $Mg(OH)_2$/Liter beobachtet. Dies macht etwas mehr als $^2/_3$ des Bodenkörpers aus, während beim Nickelhydroxyd unter gleichen Bedingungen maximal $^1/_7$ in Lösung ging.

2. Röntgenographische Untersuchung.

Die Photometeraufnahmen der Röntgenfilme verschiedener Magnesiumhydroxyd-Präparate sind in Fig. 24 zusammengestellt. Fig. 24a zeigt die Aufnahme eines ganz frischen Niederschlages. Nach dem Fällen wurde das Magnesiumhydroxyd

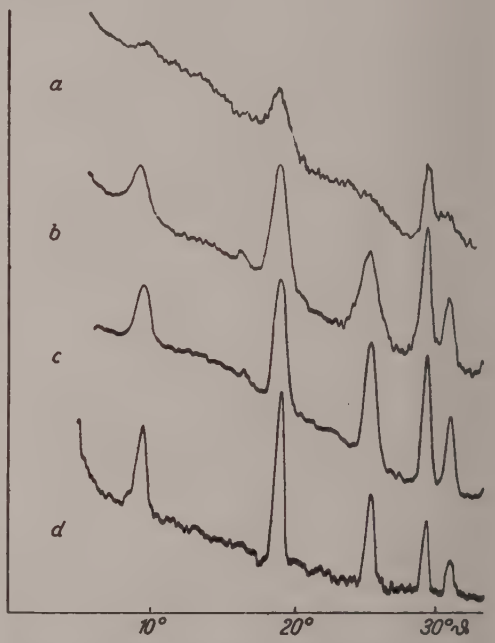


Fig. 24. Photometerkurven von Magnesiumhydroxyd. a: ungealtertes Hydroxyd. $Mg(OH)_2$ in kolloiden Lösungen. b: sofort nach Herstellung. c: nach drei Tagen. d: bei erhöhter Temperatur gealtertes $Mg(OH)_2$.

Tabelle XXII. Teilchengröße von Magnesiumhydroxyd von verschiedenem Alter.

Präparat	Index	B	b	β	Dimensionen nach Jones → c		→ a
a	101	1,90	0,68	1,46	16		
	110	0,75	0,62	0,17			~ 400
b	001	1,50	0,75	0,93	48		
	101	1,41	0,68	0,90	26	36	
	102	1,50	0,62	1,08	33		
	110	0,71	0,62	0,13			~ 550
c	001	1,09	0,75	0,44	100		
	101	0,94	0,68	0,36	64	88	
	102	0,90	0,62	0,36	100		
	110	0,62	0,62				~1000

sofort ausgewaschen, getrocknet und röntgenographisch untersucht. Das Auswaschen wurde dabei zur Herabsetzung der Löslichkeit des Hydroxyds, die eine Umkristallisation ermöglichen könnte, mit verdünntem Alkohol vorgenommen.

Die Photometerkurven (b) und (c) entsprechen dem Magnesiumhydroxyd, wie es in kolloiden Lösungen vorkommt, und zwar sofort nach der Herstellung des Sols und nach einer Alterung von drei Tagen.

Fig. 24d zeigt die Photometeraufnahme eines bei Siedehitze längere Zeit gealterten Produktes. Die Linien sind fast völlig scharf, die Dimensionen also in allen Richtungen größer als 1000 Å. Die Teilchengrößenbestimmung lieferte die in der Tabelle XXII zusammengestellten Werte.

Es ergibt sich also, daß das Magnesiumhydroxyd bedeutend gröber kristallisiert ist als das Nickelhydroxyd und daß die Alterung viel rascher verläuft.

3. Trübungsmessungen.

Vollständig klare Lösungen konnten beim Magnesiumhydroxyd nicht erhalten werden. Sie waren stets trüb, was auf eine starke Aggregation hinweist. Hingegen konnte bei Solen, die in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt wurden, einige Stunden nach der Herstellung eine Aufhellung festgestellt werden. Aus den nephelometrischen Messungen (Fig. 25) kann geschlossen werden, daß anfänglich eine gewisse Desaggregation stattfindet, die aber lange nicht bis zu den Primärteilchen fortschreitet. Bald darauf beginnt das Sol zu sedimentieren, die Trübung nimmt wieder zu und im besten Fall nach etwa drei Tagen ist das Sol koaguliert. Dabei wurde beobachtet, daß kleinste Mengen Kohlensäure die Aggregation sehr stark beschleunigen. Es wurde versucht, durch Zusatz von Glukose die Teilchen zu schützen. Eine Änderung im Verhalten solcher Sole konnte jedoch nicht beobachtet werden.

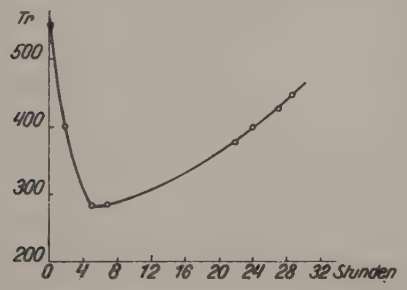


Fig. 25. Zeitliche Änderung der Trübung.

4. Strömungsdoppelbrechung.

Zur Untersuchung wurden die Sole mit Glyzerin verdünnt. Der Effekt ließ sich deutlich feststellen, doch war die Stärke der Doppelbrechung selbst bei größeren Gradienten gering. Exakte Messungen konnten nicht durchgeführt werden, da sich die Lösungen während der Messung infolge des Kohlensäureeinflusses stark veränderten; andererseits störte die starke Trübung.

5. Zusammenfassung und Deutung.

Die Untersuchungen zeigten, daß das Magnesiumhydroxyd in großen Zügen sich ähnlich verhält wie das Nickelhydroxyd. Die festzustellenden Unterschiede lassen sich auf die viel rascher erfolgenden Alterungsvorgänge zurückführen.

Das Wachstum der Primärteilchen erfolgt beim Magnesiumhydroxyd besonders unmittelbar nach der Fällung viel rascher. Dies ist eine Folge der viel besseren Löslichkeit des Magnesiumhydroxydes, da die Kristallausbildung über die Lösung erfolgt. Es wurde gezeigt, daß durch Verringerung der Löslichkeit durch Zugabe von Alkohol die Kristallisationsvorgänge gehemmt werden.

Es ist daher auch verständlich, weshalb die Peptisationsgeschwindigkeit des Magnesiumhydroxydes größer ist als die des Nickelhydroxyds. Die aus basischem Salz oder amorphem Material bestehenden Brücken zwischen den Teilchen werden durch die Kristallisationsvorgänge sehr viel rascher gelöst.

Die Desaggregation der Sekundärteilchen verläuft nur bis zu einem gewissen Grad. Ein Zerfall bis zu den Primärteilchen wird aber nicht beobachtet. Immerhin können mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung anisotrope Teilchen festgestellt werden. Sehr bald wird aber der Desaggregationsvorgang durch eine wieder einsetzende Aggregation abgelöst. Hierbei spielt die höhere Kohlensäureempfindlichkeit eine große Rolle, die ihrerseits durch die stärkere Alkalität des Magnesiumhydroxyds bedingt wird.

Zusammenfassung.

1. Die zeitlichen Veränderungen der Nickelhydroxydsole bei Zimmertemperatur bei nicht vollständigem Ausschluß der Kohlensäure lassen drei Phasen erkennen:

In der ersten Phase findet die Peptisation ihren Abschluß. Die kolloidchemischen Vorgänge bestehen in einem Zerfall der Sekundärteilchen in die Primärteilchen. Hierauf erfolgen längere Zeit keine wesentlichen Veränderungen. In der letzten Phase findet dann infolge Kohlensäureeinfluß starke Aggregation statt.

Die Teilchengrößen werden röntgenographisch nach den Methoden von v. Laue, Brill und Jones und aus Messungen der Viskosität und Strömungsdoppelbrechung nach den von Peterlin und Stuart gegebenen Formeln berechnet.

Für die Phase II ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung.

Damit ist der Beweis erbracht, daß im Sol tatsächlich einzelne Kriställchen als Primärteilchen vorhanden sind, andererseits daß die Voraussetzungen der Peterlin und Stuartschen Theorie in dem untersuchten System weitgehend erfüllt sind. Die Veränderungen bei Siedetemperatur bestehen in einem Wachstum der Primärteilchen, hauptsächlich nach der *c*-Richtung. Dabei tritt Polydispersität auf, die strömungsoptisch nachgewiesen werden kann.

2. Die Elektrolytkoagulation der Nickelhydroxydsole wird untersucht. Dabei wird festgestellt, daß die Viskosität bei Zugabe von Elektrolyt außerordentlich stark zunimmt.

Die Ursache dieses Verhaltens ist auf die äußerst locker und unter Einschluß von viel Wasser verlaufende Aggregation der Primärteilchen zurückzuführen.

3. Es wird beobachtet, daß das Magnesiumhydroxyd ebenfalls leicht peptisiert, daß aber die Desaggregation der Sekundärteilchen infolge der größeren Unbeständigkeit nicht bis zu den Primärteilchen erfolgt.

Schrifttum.

1. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie. Die Wissenschaft, Bd. 93 (Braunschweig 1941).
2. W. Feitknecht, Kolloid-Z. **92**, 257 (1940).
3. W. Feitknecht, Kolloid-Z. **93**, 66 (1940).
4. W. Feitknecht, Kolloid-Z. **95**, 355 (1941).
5. W. Feitknecht, R. Signer und A. Berger, Kolloid-Z. **101**, 12 (1942).
6. Tower und Cooke, J. physic. Chem. **26**, 728 (1922); **28**, 168 (1924).
7. P. Scherrer, Göttinger Nachrichten **1918**, 98.
8. J. Boehm und Ganter, Z. Kristallogr. **69**, 17 (1928).
9. M. v. Laue, Z. Kristallogr. **64**, 115 (1926).
10. R. Brill, Z. Kristallogr. **95**, 455 (1936).
11. F. W. Jones, Proc. Roy. Soc. A **166**, 16 (1938).
12. W. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. A **158**, 1 (1932); Kolloid-Z. **62**, 169 (1933).
13. R. Eisenschitz, Z. physik. Chem., Abt. A **158**, 85 (1932); **163**, 133 (1933).
14. J. M. Burgers, „Second Report of Viskosity and Plasticity", Kon. Ned. Akad. Wet., Verhand. (Erste Sectie) DI. XVI, No 4, p. 1 — 287 (1938.)
15. A. Peterlin und A. H. Stuart, Z. Physik **111**, 232 (1938); **112**, 1, 129 (1939); Kolloid-Z. **96**, 161 (1941).
16. v. Smoluchowski, Kolloid-Z. **18**, 193 (1916).
17. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie; vgl. Abschnitt über Polyakrylsäuren.
18. H. Nitschmann und H. Guggisberg, Helv. chim. Acta **24**, 434 (1941).
19. Chakkravati und Dhar, Z. anorg. allg. Chem. **152**, 393 (1926).
20. H. Pfeiffer, Kolloid-Z. **92**, 182 (1940).
21. v. Buzágh, Kolloid-Z. **47**, 223 (1929).
22. A. Wissler, Diss. (Bern 1940), 40—42.
23. Ch. Sadron, J. chim. phys. **36**, 78 (1939).
24. W. Lotmar, Helv. chim. Acta **21**, 792 (1938); 953 (1938).
25. Siedentopf und Zsigmondy, Ann. Physik **10**, (4), 1 (1903).
26. Spengler und Hirschmüller, Kolloid-Z. **94**, 29 (1941).
27. Sv. Odén, Z. physik. Chem. **82**, 79 (1912).
28. W. Feitknecht und A. Collet, Helv. chim. Acta **22**, 1428 (1939).
29. Rollet, C. R. Acad. Sci. **183**, 212 (1926).
30. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **41**, 163 (1923).
31. Wo. Ostwald und H. Schmid, Kolloid-Z. **43**, 227 (1927).
32. A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **44**, 156 (1928).
33. W. Feitknecht, und W. Lotmar, Kristallogr. (A) **93**, 368 (1936).
34. G. Wiegner, Kolloid-Beilageband **36**, 341 (1925).
35. J. Gann, Kolloid-Beih. **8**, 63 (1916).
36. G. Wiegner, Kolloid-Z. **8**, 227 (1911).
37. Fricke, Schnabel und Beck, Z. Kristallogr. **42**, 881 (1936).

Aus dem Hauptlaboratorium der Vedag, Vereinigte Dachpappen-Fabriken A. G. Schkeuditz.

Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen, III.

Viskositätsmessungen am System Bitumen—Mineralpulver.

Von H. Walther (Schkeuditz). (Eingegangen am 9. April 1943)

Nach den Darlegungen der vorhergehenden Berichte I und II[1]) über die stabilisierende Wirkung von Mineralpulvern auf bituminöse Stoffe und den speziellen Untersuchungen über Mineralmehle selbst, insbesonders ihre spezifische Oberfläche, befaßt sich der vorliegende III. Bericht mit Messungen der absoluten Viskosität der Mineralpulver-Suspensionen und den daraus abgeleiteten Folgerungen. Die Ergebnisse dieser Messungen wurden nach folgenden Gesichtspunkten gruppiert:

1. Auswahl und Untersuchung des bituminösen Dispersionsmittels.
2. Die relative Viskosität der Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und ihre Konzentrationsabhängigkeit.
3. Näherungsformel für die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Fluidität.
4. Allgemeine Konzentrationsformel für die relative Viskosität.
5. Relative Viskosität und Plastizität der Mineralpulver-Suspensionen.

1. Auswahl und Untersuchung des bituminösen Dispersionsmittels.

Dem eigentlichen Zweck der Arbeit entsprechend, die Viskositätsbeeinflussung durch

[1]) Walther, Kolloid-Z. **103**, 54, 233 (1943).

mineralische Zusatzstoffe zu untersuchen, mußte ein bituminöses Bindemittel verwendet werden, das selbst keine Viskositätsanomalien aufweist, das also bei der gewählten Prüftemperatur und den zur Messung angelegten Schubspannungen reinviskos bzw. reinplastisch fließt und dessen Fließgeschwindigkeit damit linear von der verformenden Kraft abhängt, Die in der Praxis meist verwendeten amerikanischen oder deutschen Bitumina, also die Rückstände aus der Destillation asphaltischer Erdöle, sind für diesen Zweck wegen ihrer deutlichen Strukturviskosität wenig geeignet, vergleiche ihre Fließkurven in Fig. 1.

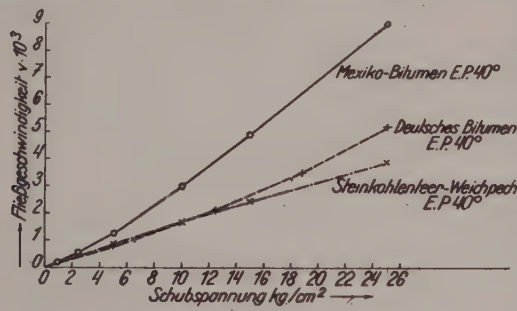


Fig. 1

Bei den in gewissen Temperaturbereichen rein viskos fließenden Steinkohlenteerpechen besteht die Gefahr einer Viskositätserhöhung durch Verdampfung leichter flüchtiger Ölanteile bereits während der Herstellung der Mineralpulver-Suspensionen. Als geeignetes, genügend thermostabiles Dispersionsmittel wurde deshalb ein sogenanntes hellfarbiges Bitumen ausgewählt, dem der größte Teil seines Asphaltengehaltes entzogen ist, und das im bituminösen Straßenbau zur Herstellung farbiger Beläge dient. Mit Rücksicht auf das hohe spezifische Gewicht der Zusatzstoffe und die dadurch bedingte Absetzgefahr während der Viskositätsmessung wurde als Prüftemperatur 20° C gewählt. Bei dieser Temperatur sind das Bitumen mit seinem Erweichungspunkt von 25,5° C und die damit hergestellten Pulver-Suspensionen noch genügend leicht verformbar, um deutliche und reproduzierbare Unterschiede ihrer Viskositäten erkennen zu lassen. Andererseits ist ihre Zähigkeit mit 10^6 Centipoise und darüber hoch genug, um ein Absetzen des suspendierten Pulvers mit Sicherheit zu verhindern.

Die Messung der Absolutviskosität und ihrer Abhängigkeit von der verformenden Kraft erfolgte mittels des Höppler-Konsistometers[2]). Sie wurde zunächst mehrfach, und zwar mit aus verschiedenen Teillieferungen entnommenen Bitumenproben durchgeführt, um ein Bild über die durch Probeentnahme möglichen Fehler zu erhalten. Außerdem wurden diese Messungen auch vergleichend mit den verschiedenen Meßeinrichtungen des Konsistometers durchgeführt, nämlich mit den drei Kugelstäben mit 12,7, 16 und 19 mm Durchmesser. Dieser Vergleich erscheint notwendig, weil sich unter Umständen je nach dem verschieden breiten, bei den drei Kugeln zwischen 3,7 und 0,6 mm schwankenden Ringspalt, den das Bitumen zwischen Meßkugel und Zellenwandung bei der Messung laminar durchfließt, ein Wandeinfluß des Apparates auf das Fließverhalten der Mineralpulver-Suspensionen bemerkbar machen kann.

Die bei der Viskositätsmessung mit dem 16-mm-Kugelstab (Normalausrüstung) festgestellten Werte für die Fließgeschwindigkeit bei 20° C sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I. Fließgeschwindigkeit $v \cdot 10^3$ cm/sec^{-1} bei Schubspannungen

10	5	2,5	1	0,5	0,25	0,125 kg/cm²
22,27	11,36	5,68	2,27	1,01	0,47	0,13
24,80	11,50	6,10	2,50	1,00	0,44	0,15
23,20	12,40	5,81	2,27	1,17	0,46	0,12
26,60	11,47	6,85	2,46	1,04	0,42	
24,40	13,09	6,17	2,50	1,09		
26,32	11,40	6,54	2,41			
	13,16	6,23				
	12,74					
Mittel: 24,60	12,14	6,18	2,40	1,06	0,45	0,13

In der Tabelle II sind die Mittelwerte der Fließgeschwindigkeiten und die daraus errechneten Werte für die Quasiviskosität nochmals zusammengestellt und in Fig. 2 ist die Fließgeschwindigkeit v als Funktion der Schubspannung aufgezeichnet.

Es ist ersichtlich, daß das verwendete Bitumen bei Schubspannungen etwa oberhalb 1 kg/cm² rein viskos fließt und damit die Möglichkeit gibt, die durch Zusatz unlöslicher Pulver etwa hervorgerufenen Viskositätsanomalien deutlich erkennbar zu machen.

[2]) Höppler, Das Höppler-Konsistometer (Dresden 1940).

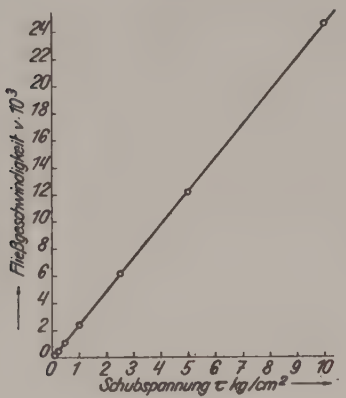


Fig. 2

Tabelle II.

τ kg/cm²	v cm/sec⁻¹	$\eta_Q \cdot 10^7$
10	0,02460	8,13
5	0,01214	8,24
2,5	0,00618	8,09
1	0,00240	8,32
0,5	0,00106	9,41
0,25	0,00045	11,06
0,125	0,00013	19,04

Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen mit den 12,7-mm- und 19-mm-Kugelstäben sind in den Tabellen III und IV zusammengestellt.

Tabelle III.

τ kg/cm²	v cm/sec⁻¹	$\eta_Q \cdot 10^7$
3,94	0,03883	7,40
1,575	0,01639	7,01
0,79	0,00625	9,12
0,394	0,00200	14,1
0,197	0,00032	42,8

Tabelle IV.

τ kg/cm²	v cm/sec⁻¹	$\eta_Q \cdot 10^7$
17,60	0,00190	7,705
10,56	0,00116	7,525
7,04	0,00080	7,35
3,52	0,00039	7,42
1,76	0,000201	7,36
0,704	0,000084	6,955
0,352	0,000042	7,045
0,176	0,000022	7,21
0,088	0,000006	13,00

Die Logarithmen der Quasiviskosität, ermittelt mit den drei verschieden großen Meßkugeln, sind gemeinsam in Fig. 3 in Abhängigkeit von der Schubspannung eingezeichnet. Die

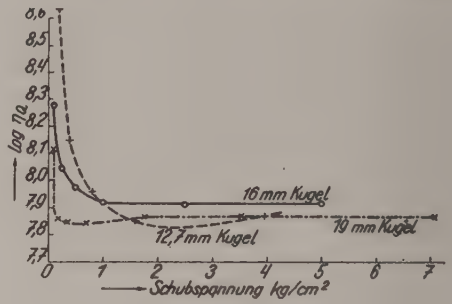


Fig. 3

Werte streuen natürlich etwas, da jeweils andere Proben untersucht wurden, sie zeigen aber, daß bis zu $\tau = 1{,}5$—2 kg/cm² das Bitumen auch unter verschiedenen Bedingungen, in diesem Falle bei verschiedener Schichtdicke, rein viskos fließt. Bei niedrigeren Werten verhalten sich die mittels des 19-mm-Kugelstabes erhaltenen Zähigkeitswerte, also mit dem geringsten Fließquerschnitt, etwas abweichend. Damit erschien es zweckmäßig, die weiteren Viskositätsmessungen nur mit einer Meßeinrichtung, und zwar mit der 16-mm-Meßkugel durchzuführen. Der dabei wirksame Ringspalt zwischen Kugel und Wand von 2 mm erscheint groß genug, um Wandeinflüsse auszuschalten, zumal die größten Abmessungen der untersuchten Pulver nicht über 120 μ hinausgehen. Als Vergleichsviskosität für das reine Bitumen wurde der Mittelwert der im Schubspannungsbereich zwischen 10 und 1 kg/cm² gemessenen praktisch gleichbleibenden Viskosität gewählt.

2. Die relative Viskosität der Mineralpulver-Suspensionen und ihre Konzentrationsabhängigkeit.

Bei den einzelnen Viskositätsmessungen mittels des Höppler-Konsistometers wurden je 8—10 Zeitmessungen vorgenommen, deren Mittelwerte zur Berechnung der Fließgeschwindigkeit v benutzt wurden. Wie erwähnt, ist die Genauigkeit dieser Berechnung wesentlich größer als die durch Materialverschiedenheit, Verteilungsstörungen der Zusatzstoffe und die thermische Vorbehandlung bedingten Fehler. In den Tabellen V—XIII werden die aus der Fließgeschwindigkeit errechneten Werte für die relative Viskosität η_r angegeben, die also von der Apparatedimension unabhängig sind, und zwar für Schubspannungen zwischen 10—1 kg/cm². Den experimentell ermittelten Werten für η_r sind die aus einer später zu erörternden Formel berechneten Werte beigegeben. Außerdem enthalten die Tabellen V—XIII die nach der Methode Kraemer—Sarnow ermittelten Erweichungspunkte.

Tabelle V. Basaltmehl.

Gewichts-Konz.	E.P. Grad	η_r für τ = 10 gem.	10 ber.	5 gem.	5 ber.	2,5 gem.	2,5 ber.	1 kg/cm² gem.	1 kg/cm² ber.
0,3	27,5	1,87	1,8	1,85	1,81	1,88	1,79	1,89	1,80
0,4	29,5	2,63	2,6	2,64	2,65	2,69	2,63	2,89	2,71
0,5	32,5	4,51	4,7	4,73	5,0	5,0	5,0	5,30	5,51
0,6	39	14,5	15,0	16,0	17,1	18,2	18,2	22,5	25,8
0,65	48	43,1	43,1	54,5	55,5	66,1	66,1	—	—
0,7	64	232	236	—	—	—	—	—	—

Tabelle VI. Quarzmehl.

0,3	28,5	1,85	1,8	1,87	1,9	1,85	1,8	1,91	1,9
0,4	30,5	2,62	2,6	2,73	2,7	2,64	2,6	2,75	2,7
0,5	33,5	4,46	4,5	4,57	4,8	4,68	4,8	5,0	5,0
0,6	38,5	10,0	11	12,0	12,5	13,4	14	15,6	16
0,65	44,0	24,0	23	27,5	27,3	34,8	35	—	—

Tabelle VII. Kalkmehl.

0,3	28	1,85	1,8	1,82	1,8	1,85	1,8	1,90	1,9
0,4	30	2,59	2,6	2,58	2,6	2,55	2,7	2,78	2,7
0,5	32,5	4,37	4,5	4,52	4,6	5,02	4,8	5,15	5,0
0,6	37,5	10,6	11,4	11,5	12,1	13,1	13,5	15,3	15
0,65	42	23,5	24,1	25,5	25,6	32,7	32,9	39,2	39,1

Tabelle VIII. Schiefermehl.

0,3	26,5	1,92	1,9	1,92	1,9	1,98	1,9	2,18	2,0
0,4	29	2,85	2,9	2,76	2,9	2,90	3,0	3,50	3,3
0,5	33,5	5,45	5,8	5,67	5,8	6,01	6,3	8,12	8,3
0,6	47	18,8	20	21,6	21,7	29,3	29,0	69,4	70,6
0,65	68,5	62,4	60	74,4	75,0	130	132	—	—

Tabelle IX. Filitglimmermehl.

0,2	27	1,64	1,6	1,64	1,6	1,64	1,7	1,69	1,7
0,3	28,5	2,44	2,4	2,47	2,4	2,54	2,5	2,70	2,7
0,4	33,5	4,05	4,2	4,48	4,2	5,0	5,1	6,00	5,9
0,5	43,5	10,9	11,0	11,2	11,2	20,0	20,8	29,0	30,9
0,55	66,5	28,6	28,6	24,9	24,7	73,8	75,3	—	—
0,6	108	75,1	74,5	82,0	80,8	—	—	—	—

Tabelle X. Kaolinmehl.

0,2	27,5	1,69	1,7	1,71	1,7	1,71	1,7	1,71	1,7
0,3	30,0	2,48	2,5	2,69	2,6	2,74	2,6	2,70	2,6
0,4	34,5	4,46	4,5	4,82	4,8	5,10	5,0	5,30	5,3
0,5	42,5	11,5	12	12,4	13	15,4	15	19,5	20
0,6	66	69,4	69	102	100	153	146	—	—

Tabelle XI. Asbestine.

0,2	27,5	1,60	1,6	1,63	1,6	1,56	1,6	1,64	1,6
0,3	30,0	2,31	2,2	2,33	2,3	2,26	2,3	2,41	2,3
0,4	34,5	3,69	3,7	4,25	4,1	4,08	4,1	4,35	4,4
0,5	42,5	8,82	8,9	9,56	11	11,8	13	12,4	13
0,55	—	17,0	17,1	22,4	23	34,1	36	74,9	73
0,6	66	49,5	50	96,3	94	—	—	—	—

Tabelle XII. Mikroasbest.

0,2	28,5	1,73	1,7	1,70	1,7	1,70	1,7	1,85	1,7
0,3	33	2,71	2,6	2,68	2,8	2,70	2,7	3,26	2,9
0,4	39,5	4,86	4,8	5,18	6	6,22	6,3	8,23	8,5
0,45	47,5	7,52	7,4	9,71	11,1	12,6	13,3	23,4	24
0,5	68,5	12,6	12,7	22,6	26	44,0	42	—	—

Tabelle XIII. Kieselgur.

0,1	28,25	1,56	1,6	1,62	1,6	1,62	1,6	1,60	1,6
0,15	30,5	2,18	2,1	2,21	2,2	2,24	2,3	2,32	2,4
0,2	33,25	3,49	3,5	3,60	3,6	4,04	3,9	4,27	4,3
0,25	39,5	6,45	6,5	7,04	7,3	8,72	8,6	11,3	11,8
0,3	56	16,6	17	21,6	22	33,3	34	94,6	100

Zur leichteren Beurteilung der Viskositätsbeeinflussung durch Mineralpulverzusatz sind einige Zahlenwerte aus den Tafeln in den Fig. 4 und 5 aufgezeichnet, und zwar für den korpuskularen Zusatzstoff Kalkmehl, den einigermaßen lamellaren Filitglimmer und den vorwiegend fibrillaren Mikroasbest. In Fig. 4 sind die Werte für $\log \eta_r$ als Funktion von c_g für eine Schubspannung von 10 kg/cm² für diese 3 Suspensionen gemeinsam aufgezeichnet und in Fig. 5 für jedes Pulver einzeln, aber getrennt für die Schubspannungen 10 und 1 kg/cm².

Den Werten für η_r der Tafeln V—XIII und ihrer auszugsweisen Darstellung in Fig. 4 und 5 ist als wichtig für die weiteren Betrachtungen zweierlei zu entnehmen:

Die relativen Viskositäten steigen mit steigender Pulverkonzentration anfangs schwach und später wesentlich steiler an. Die verschieden große Stabilisierungswirkung der einzelnen Zusatzstoffe ist aus dem mehr oder weniger steilen Viskositätsanstieg deutlich zu erkennen. Die bei Anwendung niedriger Schubspannungen gemessene relative Viskosität η_r ist besonders bei höheren Konzentrationen der Zusatzstoffe deutlich größer als bei Messungen mit höheren Schubspannungen. Dieser Viskositätsunterschied ist bei den einzelnen Zusatzstoffen recht verschieden und für ihre praktische Bewährung offenbar von Bedeutung.

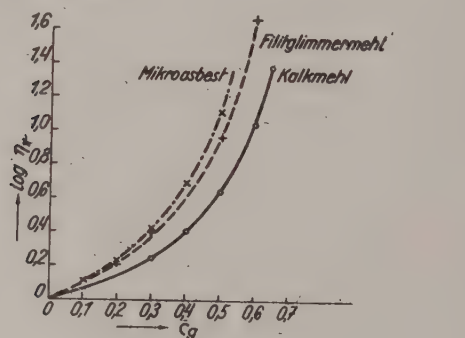


Fig. 4

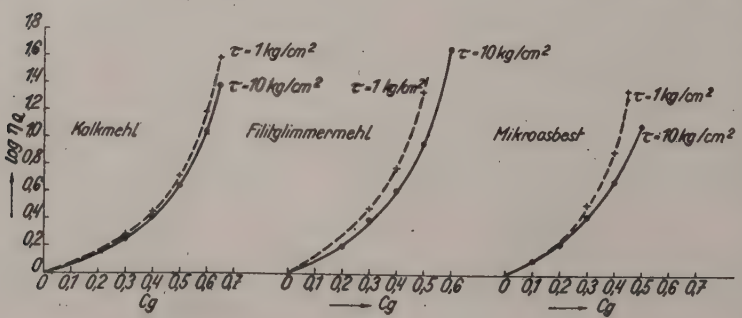


Fig. 5

Eine eingehende Besprechung dieser Feststellungen erfolgt später.

Es ist zunächst erwünscht, diese Ergebnisse und vor allem die unterschiedliche Beeinflussung der Viskosität durch verschieden stark deformierende Kräfte auch zahlenmäßig zu erfassen, und zwar möglichst über den ganzen gemessenen Bereich von η_r. Letztere Forderung schaltet die meisten der bekannten Viskositäts-Konzentrationsformeln aus, die nur für den ersten linearen oder nur schwach gekrümmten Teil der η_r-Kurven gelten. Es wurden nun zwei Beziehungen aufgefunden, von denen eine sich als recht allgemeingültig erwies, während die andere nur bei praktisch korpuskularen Pulvern in einem weiten Konzentrationsbereich gültig ist.

3. Näherungsformel für die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Fluidität.

Es wurde gefunden, daß die aus den Konsistometer-Messungen errechneten Fließgeschwindigkeiten sich bei manchen Zusatzstoffen linear mit der in Gewichtsprozenten gemessenen Zusatzmenge änderten. Aber auch bei den andern Pulvern waren die Anfangsäste der Fließkurven ebenfalls linear. Aus der für die Berechnung der absoluten Viskosität aus der Fließgeschwindigkeit geltenden Formel $\eta = \frac{a\tau}{v}$ folgt, daß der reziproke Wert der Viskosität, die Fluidität F, der Fließgeschwindigkeit direkt proportional ist. Damit gilt auch für F bzw. für F_r die gefundene lineare Abhängigkeit von der Konzentration und obige Beziehung erweist sich als identisch mit der Viskositätsformel von Bingham und W. R. Heß[3, 4])

$$1/\eta_r = 1 - a\, c_g$$

Für die beiden Grenzschubspannungen 10 und 1 kg/cm² sind die relativen Fluiditäten F_r in der Tabelle XIV zusammengestellt und für $\tau = 10$ kg/cm² in Fig. 6 aufgezeichnet.

Die Kurvenzüge von Fig. 6 zeigen, daß die relative Fluidität der Mischungen aus Bitumen und Mineralmehl zunächst fast linear von der Gewichtskonzentration c_g abhängt. Bei höheren, für die einzelnen Mineralmehle natürlich verschiedenen Konzentrationen, werden die Funktions-

[3]) Bingham und Ducham, Amer. J. Chem. 46, 278 (1911).

[4]) W. R. Heß, Kolloid-Z. 27, 154 (1920).

Tabelle XIV.

Zusatzstoffe	Gew.-Konz.	rel. Fluidität F_r für τ = 10 kg/cm²	1 kg/cm²
Basaltmehl	0,3	0,535	0,510
	0,4	0,380	0,346
	0,5	0,224	0,189
	0,6	0,069	0,044
	0,65	0,023	—
	0,7	0,003	—
Quarzmehl	0,3	0,540	0,525
	0,4	0,382	0,363
	0,5	0,224	0,200
	0,6	0,100	0,064
	0,65	0,042	—
Kalkmehl	0,3	0,540	0,525
	0,4	0,386	0,360
	0,5	0,229	0,194
	0,6	0,095	0,065
	0,65	0,043	0,025
Schiefermehl	0,3	0,521	0,460
	0,4	0,350	0,286
	0,5	0,184	0,123
	0,6	0,053	0,015
	0,65	0,016	—
Filitglimmer	0,2	0,610	0,595
	0,3	0,410	0,370
	0,4	0,247	0,167
	0,5	0,111	0,039
	0,55	0,056	—
	0,6	0,022	—
Kaolinmehl	0,2	0,595	0,585
	0,3	0,403	0,370
	0,4	0,224	0,189
	0,5	0,087	0,051
	0,6	0,014	—
Asbestine	0,2	0,625	0,610
	0,3	0,433	0,415
	0,4	0,271	0,230
	0,5	0,113	0,081
	0,55	0,059	0,013
	0,6	0,010	—
Mikroasbest	0,1	0,786	0,770
	0,2	0,578	0,540
	0,3	0,369	0,307
	0,4	0,206	0,122
	0,45	0,136	0,043
	0,5	0,079	—
Kieselgur	0,05	0,825	0,810
	0,1	0,640	0,625
	0,15	0,460	0,430
	0,2	0,286	0,234
	0,25	0,155	0,097
	0,3	0,060	0,012

kurven mehr oder weniger stark gekrümmt, aber stets in dem Sinne, daß mit zunehmender Konzentration die relative Fluidität höher und die Viskosität niedriger bleibt, als nach ihrer anfänglichen Konzentrationsabhängigkeit erwartet werden müßte. Zwei Erklärungsmöglichkeiten liegen nahe: Einmal erscheint es möglich, daß bei höheren Konzentrationen, deren absolute Werte von Art, Korngröße und Kornform der

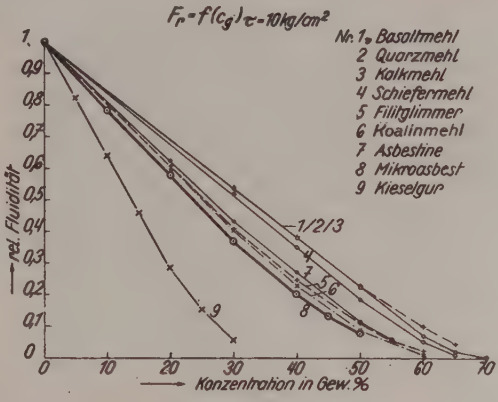


Fig. 6

Zusatzstoffe abhängen, keine völlige Dispergierung erreicht werden kann. Die untersuchten Mischungen wurden zwar möglichst sorgfältig hergestellt, aber naturgemäß existiert eine Grenze, bedingt auch durch die Viskosität und die Benetzungseigenschaften des Dispersionsmittels, über die hinaus eine völligeAufteilung des Mineralmehls in diskrete Teilchen, die also allseitig vom Dispersionsmittel umhüllt sind, nicht mehr möglich ist bzw. bei der infolge ungenügender Mischarbeit eine teilweise Immobilisierung des Dispersionsmittel auftreten kann. Damit geht ein Teil der Pulveroberfläche für die Stabilisierung der Mischungen verloren, die erwartete weitere Viskositätserhöhung tritt nur zum Teil ein und die F_r-Kurven weichen von der Geraden ab.

Man kann aber auch annehmen, daß die Krümmung der F_r-Kurven von der Kornform der Pulverpartikeln abhängt. Normalerweise sind die Mineralpartikeln völlig ungeordnet in das zähflüssige Bitumen eingebettet. Bei niedrigen Konzentrationen werden sie sich beim Fließvorgang nicht oder nur geringfügig gegenseitig beeinflussen. Bei höheren Konzentrationen jedoch kann durch die gegenseitige Berührung und Pressung bei anisodimensionalen Teilchen eine Orientierung in die Fließrichtung in dem Sinne auftreten, daß der senkrecht zur Fließrichtung betrachtete Teilchenquerschnitt nach einem Minimum strebt. Dies bedeutet aber ebenfalls eine Verringerung der Stabilisierungswirkung beim Fließvorgang und wirkt sich in einer geringeren Erhöhung der Viskosität bzw. in einer geringeren Erniedrigung der Fluidität aus, als nach deren anfänglichem Verlauf erwartet werden müßte. Eine Entscheidung zwischen beiden Annahmen ist nicht ohne weiters möglich. Für eine Teilchenorientierung beim Deformationsvorgang spricht aber folgende Überlegung: Bei Betrachtung von Fig. 6 drängt sich die Frage nach der Bedeutung der Schnittpunkte der linearen Kurvenäste von

F_r mit der Konzentrationsachse auf, also die Frage nach der Konzentration, bei welcher bei völlig linearem Verlauf $F_r = 0$ würde. Diese Grenzkonzentrationen sind folgende:

Zusatzstoffe	$\tau = 10$ kg/cm² Proz.	$\tau = 1$ kg/cm² Proz.
Basaltmehl	64,5	62
Quarzmehl	64,5	62,25
Kalkmehl	65,0	62,25
Schiefermehl	61,5	56
Filitglimmermehl	51,25	48
Kaolinmehl	50,5	48
Asbestine	53	51
Mikroasbest	47,25	43,5
Kieselgur	28,0	26,25

Diese Konzentrationen sind natürlich der Stabilisierungswirkung der einzelnen Pulver umgekehrt proportional. Es fällt aber beim Vergleich der mit verschiedenen Schubspannungen erhaltenen Grenzwerte auf, daß die Anwendung niedriger Schubspannungen bei der Viskositätsmessung die Schnittpunkte nach geringeren Konzentrationen verschiebt, d. h. bei niedrigen Schubspannungen verläuft der lineare Anfangsast der F_r-Kurven steiler als bei höherer Schubspannung. Bei gleicher Pulverkonzentration ist also die Viskosität niedriger bei Anwendung höherer Schubspannungen und höher bei Anwendung niedriger Schubspannungen, also dieselbe Erscheinung wie beim Auftreten von Strukturviskosität. Dies spricht nun doch dafür, daß durch eine mehr oder weniger vollständige Orientierung der Teilchen in die Fließrichtung eine deutliche Verkleinerung des Füllstoffquerschnittes erfolgen kann und damit eine verminderte Viskosität.

Die Werte der Schnittpunkte der F_r-Kurven mit der Konzentrationsachse kann man mit einiger Berechtigung wohl als die Grenzkonzentrationen auffassen, bei denen im stationären Zustand die Füllstoffteilchen noch als Einzelpartikeln fungieren, falls diese Konzentrationen mit den üblichen Methoden der Mischung und Dispergierung überhaupt erreicht werden könnten.

Der Vollständigkeit halber und mit Rücksicht auf spätere Berechnungen seien noch die Werte für die Faktoren a der Gleichung $F_r = 1 - ac_g$ zusammengestellt, die den Zusammenhang der relativen Fluidität mit der Konzentration im linearen Abhängigkeitsbereich angeben, und zwar für die Schubspannungen 10 und 1 kg/cm².

Zusatzstoffe	$\tau = 10$ kg/cm²	$\tau = 1$ kg/cm²
Basaltmehl	1,54	1,63
Quarzmehl	1,55	1,61
Kalkmehl	1,54	1,61
Schiefermehl	1,63	1,79
Filitglimmermehl	1,95	2,08
Kaolinmehl	1,98	2,08
Asbestine	1,89	1,96
Mikroasbest	2,12	2,30
Kieselgur	3,57	3,81

Zur weiteren Aufklärung der angedeuteten Zusammenhänge zwischen Kornform und Strukturviskosität der Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen wurden Versuche durchgeführt, bei denen Kornfeinheit und Kornform eines und desselben Mineralpulvers durch Mahlung in einer Labor-Kugelmühle variiert wurde. Bei korpuskularen Mineralmehlen erfolgt dabei lediglich eine Kornverfeinerung ohne Änderung der Kornform. Bei Gesteinsmehlen mit blättchen- oder faserförmigen Teilchen wird die ursprüngliche Kornform teilweise oder gänzlich zerstört und damit die Kornfeinheit ebenfalls erhöht. Für diese Versuche wurden Kalkmehl, Mikroasbest und ein ausgesprochen blättchenförmiges Glimmermehl benutzt, als Dispersionsmittel ein Steinkohlenteer-Weichpech.

Aus den Mikroaufnahmen Fig. 7—13 und aus den Kornsummen- und Kornverteilungskurven der Fig. 14—16 ist die Beeinflussung der

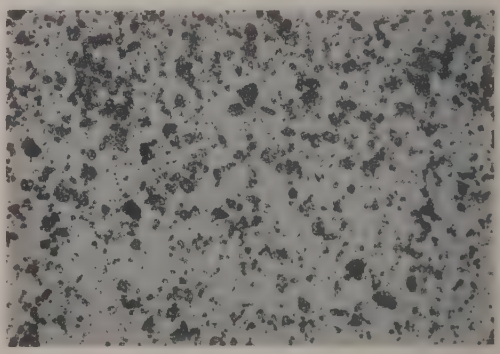


Fig. 7. Kalkmehl, nicht gemahlen.

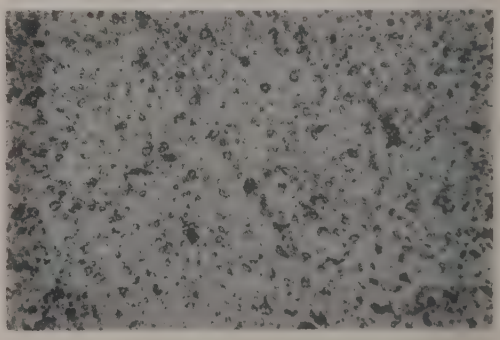


Fig. 8. Kalkmehl, 1/4 Stunde gemahlen.

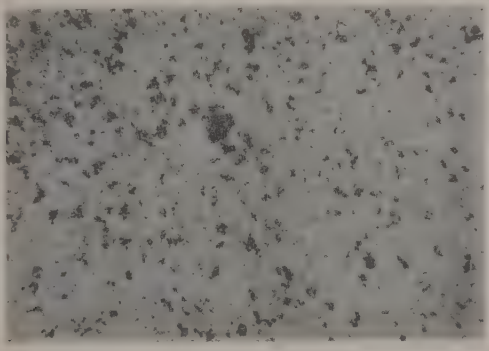


Fig. 9. Kalkmehl, 4 Stunden gemahlen.

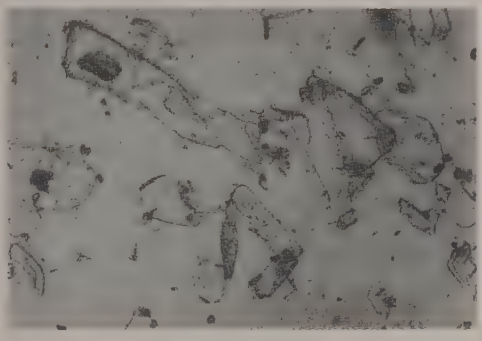


Fig. 12. Glimmer, nicht gemahlen.

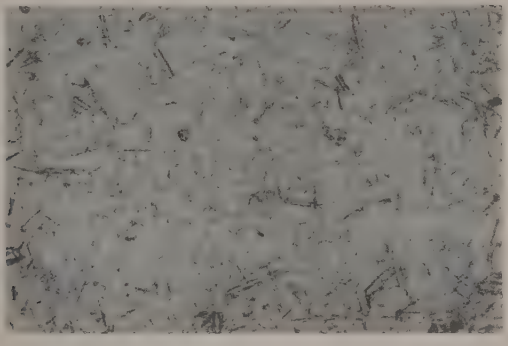


Fig. 10. Mikroasbest, nicht gemahlen.

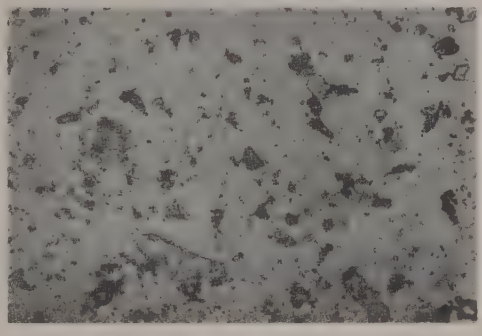


Fig. 13. Glimmer, 4 Stunden gemahlen.

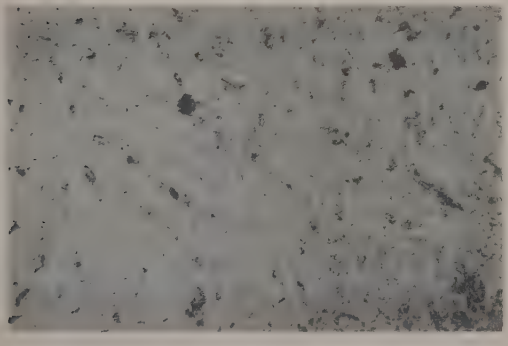


Fig. 11. Mikroasbest, 4 Stunden gemahlen.

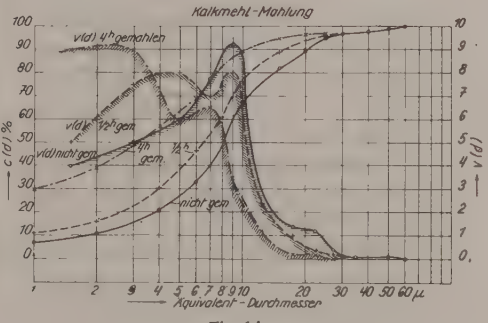


Fig. 14

Kornfeinheit und die Kornzertrümmerung durch den Mahlvorgang ersichtlich. Bei Kalkmehl ist nach längerer Mahldauer eine starke Zunahme der Staubanteile unter etwa 3 μ festzustellen. Die Kornform ist natürlich unverändert korpuskular geblieben. Bei Mikroasbest ist ebenfalls eine erhebliche Vermehrung der Feinanteile unter 3 μ erfolgt. Der offensichtlichen Änderung des Korncharakters, wie er aus der Mikroaufnahme erkennbar ist, tragen aber die Kornsummen- und Kornverteilungskurven keinesfalls Rechnung. Am deutlichsten ist der Effekt der Mahlung an Glimmermehl zu erkennen. Die Mikroaufnahmen und Summen- und Verteilungskurve zeigen die weitgehende Zertrümmerung der Glimmerblättchen und die große Verschiebung der Kornverteilung nach kleinen Korngrößen.

In Fig. 17—19 ist nun die aus den Konsistometermessungen errechnete Fließgeschwindig-

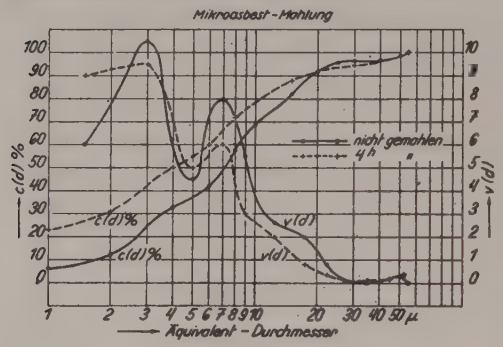


Fig. 15

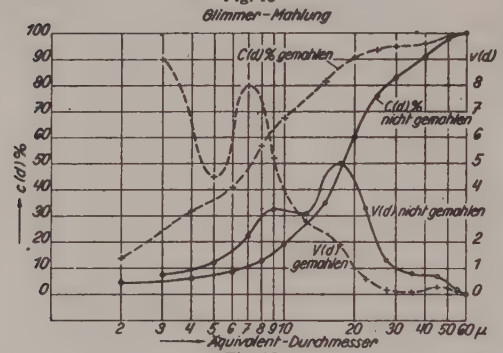


Fig. 16

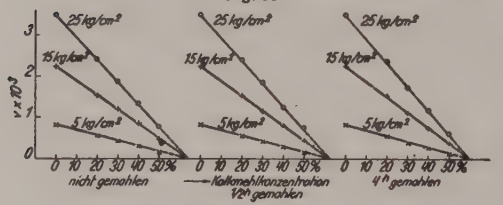


Fig. 17. Kalkmehl.

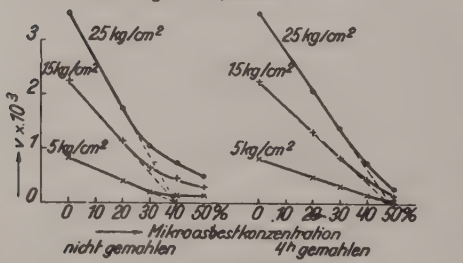


Fig. 18. Mikroasbest.

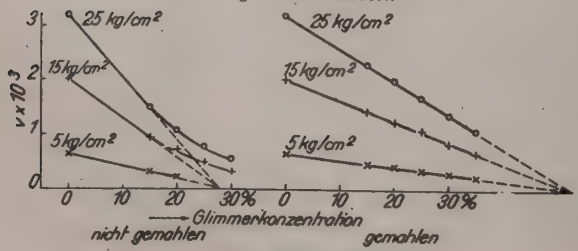


Fig. 19. Glimmer.

keit v, die ja der relativen Fluidität direkt proportional ist, als Funktion der Konzentration c_g aufgezeichnet. Hierbei ergibt sich übrigens, daß die mit verschiedener Schubspannung erhaltenen Funktionsgeraden sich stets in einem Punkte der Konzentrationsachse schneiden. Dieselbe Beobachtung wurde auch an den oben beschriebenen Pulversuspensionen gemacht. Im einzelnen zeigt sich folgendes:

Mit Kalkmehl sind die Funktionskurven wieder gerade Linien, und zwar unabhängig vom Mahlungs- und Feinheitsgrad; mit zunehmender Kornverfeinerung verlaufen die Kurven etwas steiler und ihre Schnittpunkte mit der Abszissenachse verschieben sich nach niedrigeren Konzentrationen. Mit Mikroasbest sind die mit verschiedenen Schubspannungen erhaltenen Fließkurven auch bei Verwendung von Steinkohlenteerpech als Verteilungsmittel bei dem nicht gemahlenen Mineral deutlich gekrümmt, aber bei dem gemahlenen Produkt fast bis zur Linearität gestreckt.

Mit Glimmermehl ist die Wirkung der Mahlung am deutlichsten. Die anfänglich stark gekrümmten Kurven sind völlig linear geworden.

Mit diesen Versuchen erscheint der Nachweis erbracht, daß der nichtlineare Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der relativen Fluidität durch die Kornform zum mindesten wesentlich mitbestimmt wird. Auch die stärkere Krümmung der mit hoher Schubspannung erhaltenen Funktionskurven beweist, daß bei der mechanischen Verformung von Pulversuspensionen in bituminösen Stoffen unter Umständen eine Orientierung der Pulverpartikeln in die Fließrichtung erfolgt.

4. Allgemeine Konzentrationsformel für die relative Viskosität.

Die im vorigen Abschnitt abgeleitete Konzentrationsformel stimmt nur bis zu relativen Fluiditäten von 0,2—0,3, entsprechend relativen Viskositäten von 5,0—3,3. Für den ganzen untersuchten Konzentrationsbereich, der überdies wegen der Unmöglichkeit einwandfreier Verarbeitung noch höherer Mineralpulver-Konzentrationen auch etwa den technisch zugänglichen Bereich umfaßt, gilt folgende zweikonstantige Formel für die relative Viskosität:

$$\log \eta_r = \frac{m c_g}{1 - n c_g}. \qquad (1)$$

Darin ist c_g die Gewichtskonzentration des Mineralmehles und m und n zwei Konstanten. Diese Formel ist mit anderen Werten für m und n auch für die Volumenkonzentration c_v gültig. Die folgenden Berechnungen sind nur für c_g durchgeführt worden, und zwar für die mit den Schubspannungen 10, 5, 2,5 und 1 kg/cm² erhaltenen Viskositätswerte.

Zur Ermittelung von m und n trägt man die Werte für $\log \eta_r$ als Funktion von $\frac{\log \eta_r}{c_g}$ auf. Man erhält so gerade Linien, aus deren Neigung und Achsenschnitten m und n leicht berechnet werden können.

Die mit Formel [1] errechneten Werte für die relative Viskosität η_r sind in den Tabellen V—XIII, S. 41, den gemessenen Werten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist befriedigend, besonders angesichts der Tatsache, daß es immerhin schwierig ist, völlig homogene Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen herzustellen, zumal bei kleinen und sehr großen Konzentrationen.

In den Tabellen XV und XVI sind die auf zwei Dezimalen abgerundeten Werte für m und n zusammengestellt, berechnet für die verschiedenen angewandten Schubspannungen. Für weitere Erörterungen wurden einige entsprechende Zahlen für die aus Mischungen aus je zwei Mineralpulvern hergestellten Suspensionen mit aufgeführt.

Tabelle XV. Werte für die Konstante m.

Mineralpulver	10	5	2,5	1 kg/cm²
Basaltmehl	0,54	0,54	0,53	0,52
Quarzmehl	0,58	0,60	0,56	0,57
Kalkmehl	0,57	0,57	0,57	0,58
Schiefermehl	0,61	0,60	0,59	0,60
Filitglimmermehl	0,78	0,78	0,81	0,81
Kaolinmehl	0,86	0,86	0,87	0,82
Asbestine	0,72	0,74	0,70	0,67
Mikroasbest	0,89	0,85	0,79	0,78
Kieselgur	1,62	1,59	1,59	1,54
Kieselgur + Mikroasbest 1:1	1,19	—	—	1,16
Mikroasbest + Kalkmehl 1:1	0,73	—	—	—

Tabelle XVI. Werte für die Konstante n.

Mineralpulver	10	5	2,5	1 kg/cm²	$100 \frac{n_{1\,kg}}{n_{10\,kg}}$ Proz.
Basaltmehl	1,20	1,23	1,25	1,29	107
Quarzmehl	1,11	1,12	1,18	1,19	107
Kalkmehl	1,12	1,13	1,16	1,18	105
Schiefermehl	1,19	1,22	1,26	1,34	112
Filitglimmermehl	1,20	1,29	1,32	1,39	116
Kaolinmehl	1,20	1,23	1,26	1,37	114
Asbestine	1,24	1,29	1,37	1,46	118
Mikroasbest	1,19	1,41	1,52	1,67	140
Kieselgur	2,02	2,15	2,29	2,57	120
Kieselgur + Mikroasbest 1:1	1,77	—	—	2,38	
Mikroasbest + Kalkmehl 1:1	1,30	—	—	—	

Ein Vergleich der Konstanten m und n bei den mit verschiedenen Mineralpulvern hergestellten Suspensionen zeigt:

Die m-Werte steigen im allgemeinen bei der gewählten Reihenfolge der Mineralmehle an, sie sind der spezifischen Oberfläche etwa proportional. Sie sind für die höchste angewandte Schubspannung von 10 kg/cm² am höchsten. Sie bleiben mit abnehmender Schubspannung praktisch gleich bei Basaltmehl, Quarzmehl, Schiefermehl, Filitglimmermehl und Kaolinmehl, sie werden aber deutlich kleiner bei Asbestine, Mikroasbest und Kieselgur.

Die n-Werte zeigen bei gleicher Schubspannung ebenfalls die Tendenz, mit steigender spezifischer Oberfläche der Mineralpulver anzusteigen. Dies tritt bei einer Schubspannung von 10 kg/cm² bis auf Kieselgur noch nicht in Erscheinung, wohl aber bei kleineren Schubspannungen. Bei einem und demselben Mineralmehl nehmen die n-Werte mit abnehmender Schubspannung mehr oder weniger stark zu und kennzeichnen damit die mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Strukturviskosität der Suspensionen. Ihre prozentualen Änderungen zwischen $\tau = 10$ und $\tau = 1$ kg/cm² sind in der letzten Spalte der Tabelle XVI. angeführt.

Es liegt nun nahe, Beziehungen zwischen den beiden Konstanten m und n und bestimmten Eigenschaften der Mineralpulver aufzusuchen.

Da aber angenommen werden muß, daß auch das bituminöse Dispersionsmittel selbst nicht ohne Einfluß auf die Größe von m und n sein wird, sollen diese Fragen erst in der IV. Mitteilung erörtert werden, nachdem auch Viskositätsmessungen an Pulversuspensionen in verschiedenen bituminösen Stoffen untersucht worden sind.

Die Ermittelung relativ einfacher Gesetzmäßigkeiten der Konzentrationsabhängigkeit von relativer Fluidität und Viskosität ermöglicht einige weitere Erörterungen: Nach Philippoff[5]) ist in erster Linie die relative Viskosität und ihr Verlauf bei allerkleinsten Konzentrationen bezeichnend für die viskositätserhöhende Wirkung suspendierter Pulver, also der Ausdruck

$$[\eta] = \left[\frac{d\,\eta_r}{d\,c_g}\right]_{c_g \to 0} \cdot \qquad (2)$$

Die Berechnung dieses Wertes aus der Formel $F_r = 1 - a c_g$ ergibt

$$[\eta] = a. \qquad (3)$$

Die Zahlenwerte für a, die also die „Zähigung"[6]) der einzelnen Mineralpulver bei kleinsten Konzentrationen ausdrücken, sind bereits in Abschnitt 4 des vorliegenden Berichtes angegeben worden. Sie sind gleich für die drei vorwiegend korpuskularen Mineralpulver Basaltmehl, Quarzmehl und Kalkmehl und steigen mit zunehmender spezifischer Oberfläche an und erreichen bei Viskositätsmessungen mit 10 kg/cm² Schubspannung bei Mikroasbest das 1,37fache und bei Kieselgur das 2,32fache des Zähigungswertes korpuskularer Mineralmehle.

Mittels der zweikonstantigen Formel

$$\log \eta_r = \frac{m c_g}{1 - n c_g}$$

errechnet sich die Zähigung für kleinste Konzentrationen zu

$$[\eta] = M \cdot m, \; M = 2{,}3036. \qquad (4)$$

Die Konstante n erscheint in diesem Ausdruck nicht mehr.

In folgender Gegenüberstellung werden die mit einer Schubspannung von 10 kg/cm² errechneten Werte für a und $M \cdot m$ verglichen:

Tabelle XVII.

Mineralpulver	a	$M \cdot m$
Basaltmehl	1,54	1,15
Quarzmehl	1,55	1,33
Kalkmehl	1,54	1,32
Schiefermehl	1,63	1,40
Filitglimmermehl . . .	1,95	1,79
Kaolinmehl	1,98	1,98
Asbestine	1,89	1,66
Mikroasbest	2,12	2,11
Kieselgur	3,57	3,72

[5]) Philippoff, Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942).

[6]) Fromm, Kolloid-Z. 102, 86 (1943).

Beide Zahlenreihen verlaufen völlig parallel. Die vorhandenen Differenzen zwischen den Werten a und $M \cdot m$ mögen zum Teil auf wirklichen Versuchsfehlern beruhen. Bei Verfeinerung der Messungen würde sich aber auch herausstellen, daß die anfänglichen, völlig linearen Kurvenäste der Funktion $F_r = 1 - a c_g$ eine Abstraktion darstellen und ihre Winkel mit der F_r-Achse kleiner ausfallen würden, wenn es gelänge, völlig homogene Mischungen mit noch geringeren als den gemessenen Konzentrationen herzustellen. Damit würden aber auch die Werte von a kleiner ausfallen und sich $M \cdot n$ nähern. Es wäre nun theoretisch möglich, worauf Philippoff hinweist, mit Hilfe von $[\eta]$ Untersuchungen über die Teilchenwechselwirkung durchzuführen, mit dem Ziele, bestimmte „Wechselwirkungskonstanten" für die verschiedenen Mineralpulver zu errechnen. Jedoch erscheint dies weniger aussichtsreich als ein direkter Vergleich der Konstanten m und n bei Variierung der Pulverart, der Schubspannung und vor allem des bituminösen Dispersionsmittels, wie er im IV. Bericht durchgeführt werden wird.

Dafür interessiert an dieser Stelle ein Vergleich der Konstanten a und m mit den spezi-

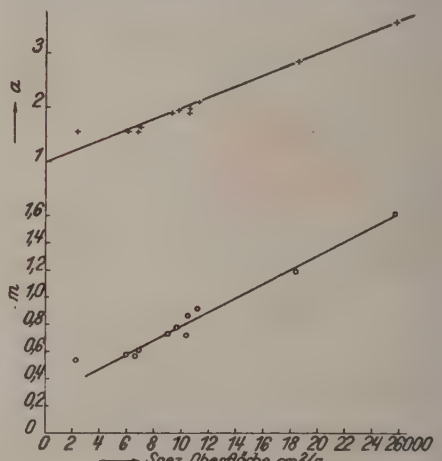


Fig. 20

fischen Oberflächen der Mineralpulver. In Fig. 20 sind die Werte für a und m in Abhängigkeit von den aus Permeabilitätsmessungen direkt bestimmten spezifischen Oberflächen O_g aufgezeichnet, wobei auch die an einigen Pulvermischungen ermittelten Zwischenwerte mit benutzt sind.

Bis auf Basaltmehl ist diese Abhängigkeit befriedigend linear. Das bedeutet, daß der Ausdruck $[\eta]$, also die Zähigung, direkt proportional der spezifischen Oberfläche des suspendierten Mineralpulvers ist. Umgekehrt ist dieser einfache Zusammenhang zwischen $[\eta]$ bzw. a und m und

O_g ein indirekter Beweis für die Richtigkeit der nach dem Permeabilitätsprinzip bestimmten spezifischen Oberflächen. Zeichnet man dagegen die aus Sedimentationsanalysen berechneten Werte für O_g in das Diagramm ein, so ist keine Gesetzmäßigkeit zu erkennen.

5. Viskosität und Plastizität der Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen.

Die in den Tabellen V—XIII mitgeteilten Zahlen bieten noch eine weitere Möglichkeit, die über eine bloße Erhöhung der Viskosität unter Umständen weit hinausgehende Beeinflussung der Suspensionen aus Bitumen und Mineralpulvern im Sinne einer mehr oder minder starken Plastifizierung zu demonstrieren. Wie früher erwähnt, wird in der Industrie bituminöser Stoffe meist der Erweichungspunkt als Maßstab für den Weichheitsgrad von Bitumen und Teerpechen bestimmt. Diese Kennzahl, die ja selbst ein Viskositätswert ist, dargestellt durch die Temperatur, bei der er sich einstellt, besagt als solche natürlich wenig über die Weichheit oder Viskosität bei anderen Temperaturen, vgl. die Ausführungen des ersten Berichtes. Es wurden nun für die untersuchten Suspensionen aus Bitumen und Mineralpulvern die in den Tabellen V—XIII mit angegebenen Erweichungspunkte nach der Methode Kraemer-Sarnow als Funktion der relativen Viskosität, und zwar ihres Logarithmus aufgezeichnet. Die dargestellten Kurven gelten für eine Schubspannung von 10 kg/cm². Da die Viskosität der Suspensionen bei 20 Grad ermittelt wurde, sind aus dieser Darstellung Aufschlüsse darüber zu erwarten, wie sich Mischungen mit einem bestimmten Erweichungspunkt hinsichtlich ihrer Viskosität bei 20° verhalten, also ob z. B. gleichen Erweichungspunkten auch gleiche Viskositäten bei 20° entsprechen und umgekehrt. Zur Beurteilung dieser in den Fig. 22 und 23 aufgezeichneten Zusammenhänge sei darauf hingewiesen, daß für reine Bitumen ohne Zusatzstoffe und ebenso für reine Steinkohlenteerpeche die Abhängigkeit des Erweichungspunktes von $\log \eta_Q$ linear ist, wie man feststellt, wenn die bei einer bestimmten Temperatur ermittelte absolute Viskosität von Pechen oder Bitumen mit verschiedenen Erweichungspunkten in Abhängigkeit von diesen aufgezeichnet wird (vgl. Fig. 21).

Von den untersuchten Suspensionen zeigen nun nur die mit den praktisch korpuskularen Mineralpulvern Kalkmehl und Quarzmehl und einigermaßen auch mit Basaltmehl die lineare Abhängigkeit zwischen Erweichungspunkt und $\log \eta_Q$, während bei den anderen Zusatzstoffen die

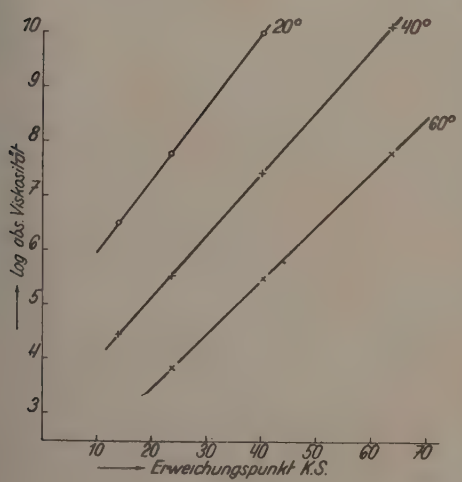


Fig. 21

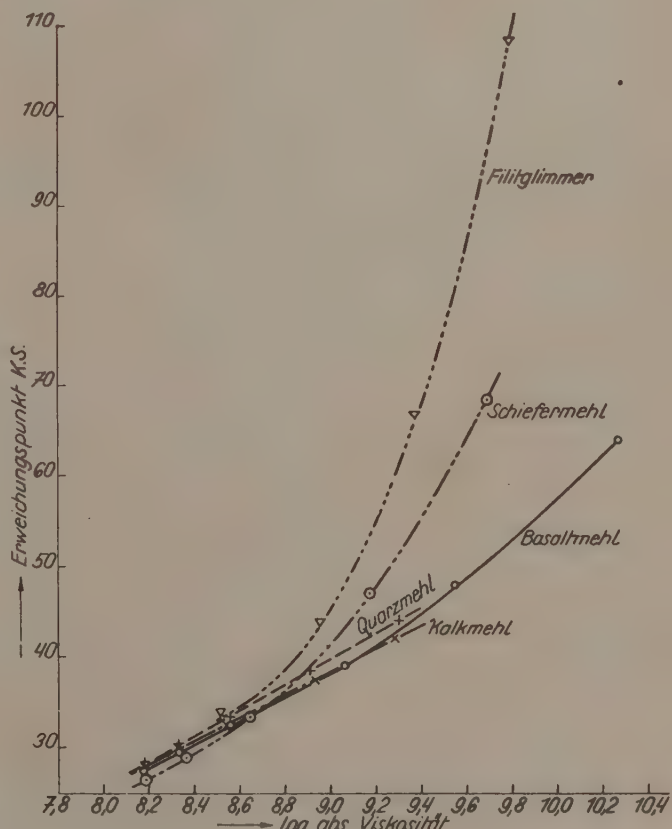


Fig. 22

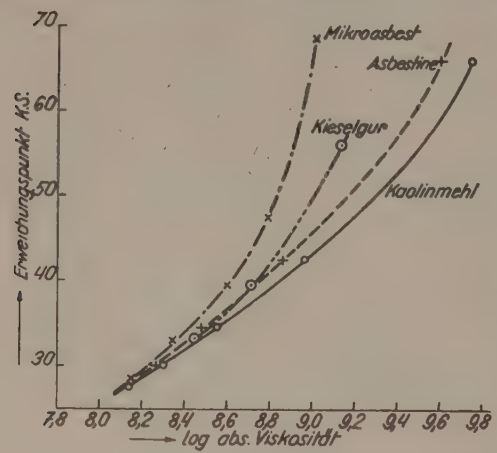


Fig. 23

Funktionskurven mehr oder weniger stark gekrümmt sind. Das bedeutet aber, daß Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen bei gleichem E.P. und damit bei gleichem Fließverhalten in der Wärme bei der Untersuchungstemperatur von 20° ganz verschieden viskos sind. Je stärker die Kurvenkrümmung ist, desto weicher sind die Mischungen und desto weniger spröde sind sie in der Kälte und bei Stoß- und Schlagbeanspruchung. Für die drei bereits mehrfach als Typen herausgegriffenen Mineralpulver Kalkmehl, Filitglimmermehl und Mikroasbest ergeben sich für dieselbe relative Viskosität 10 die Erweichungspunkte 37,25°, 46,5° und 57,5°. Umgekehrt entsprechen demselben Erweichungspunkt von beispielsweise 40° relative Viskositäten von 16 bei Kalkmehl, von 7,2 bei Filitglimmermehl und von 5 bei Mikroasbest. In der folgenden Aufstellung sind die Erweichungspunkte der Suspensionen und die Zusatzmengen in Gewichtsprozenten zusammengestellt, die für eine relative Viskosität von 10 gelten.

Tabelle XVIII.

Zusatzstoffe	E.P. Grad	Gewichtsprozente
Basaltmehl	37,0	60,0
Quarzmehl	38,5	60,0
Kalkmehl	37,5	60,0
Schiefermehl	39,25	55,0
Filitglimmermehl	46,25	51,0
Kaolinmehl	41,0	48,5
Asbestine	44,0	51,0
Mikroasbest	57,5	48,0
Kieselgur	46,25	27,5

Bei gleicher Viskosität bei 20° ist dabei der Erweichungspunkt der Pulversuspensionen und damit ihr Fließwiderstand bei höheren Temperaturen am höchsten bei Verwendung von Mikroasbest. Solche ausgesprochen fibrillaren Mineralpulver spielen deshalb für die Plastifizierung bituminöser Massen eine wesentliche Rolle und können nicht durch lamellare und korpuskulare Zusatzstoffe selbst sehr hohen Feinheitsgrades ersetzt werden.

Zusammenfassung.

Bei Viskositätsmessungen an Suspensionen verschiedener Mineralpulver in ein und demselben Bitumen wurden folgende Einflüsse der Konzentration und der Schubspannung auf die relative Viskosität festgetellt: Die „Zähigung", also die Viskositätserhöhung bei kleinsten Konzentrationen $[\eta] = \left[\frac{d\,\eta_r}{dc}\right]_{c \to 0}$ ist der spezifischen Oberfläche der Mineralpulver direkt proportional.

Bei Mineralmehlen mit isodimensionalen Teilchen wird die Viskositäts-Konzentrationsbeziehung auch bei höheren Konzentrationen im wesentlichen durch die spezifische Oberfläche bestimmt.

Mit zunehmender Abweichung der Korngestalt vom korpuskularen Habitus wird bei höheren Konzentrationen der Einfluß der spezifischen Oberfläche auf die relative Viskosität durch Ordnungsvorgänge der Partikeln beim Fließprozeß überlagert.

Die Viskosität von Pulversuspensionen mit lamellaren und besonders fibrillaren Teilchen ist mehr oder weniger schubspannungsabhängig, so daß solche Mischungen ausgesprochene Strukturviskosität zeigen können. In einem begrenzten Konzentrationsbereich, der bei korpuskularen Mineralmehlen etwa mit dem technisch zugänglichen Bereich zusammenfällt, gilt für die relative Fluidität die Beziehung $F_r = 1 - a c_g$. Im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich wird auch bei lamellaren und fibrillaren Mineralpulvern die Abhängigkeit der relativen Viskosität von der Konzentration durch die Formel

$$\log \eta_r = \frac{m c_g}{1 - n c_g}$$

beschrieben.

Aus der Forschungsstelle für Bodenbearbeitung, Pillnitz/Elbe.

Eine Analysen-Methode zur Charakterisierung der wichtigsten Fruchtbarkeitseigenschaften der Böden.

W. von Nitzsch und M. Heinrichs (Pillnitz/Elbe).

(Eingegangen am 1. April 1943)

Der Nutzungswert eines Bodens ist abhängig von einer Reihe von Eigenschaften, die teils durch die Entstehung des Bodens bedingt, teils unter Kultureinfluß nachträglich erworben sind. Diese Eigenschaften sind Folgen von Kolloid-Reaktionen, und zwar insbesondere von Adsorptionsvorgängen, die sich an der Oberfläche der Kolloide abspielen. Bis jetzt fehlt eine Methodik, die geeignet ist, die wesentlichsten Charaktereigenschaften eines Bodens im gemeinsamen Rahmen und mit gleichem Maßstab zu kennzeichnen und gegeneinander abzuwägen. Eine solche Untersuchungsmethode müßte Aufschluß geben über folgende Eigenschaften:

Bodenart,
Kalkzustand,
Humusbeschaffenheit,
Nährstoffverhältnisse,
strukturbedingende Faktoren.

Es ist ein sehr weit gestecktes Ziel, eine derartig umfassende Meßmethodik zu entwickeln, und es wird kaum gelingen, die Aufgabe für alle Zwecke voll befriedigend zu lösen. Aber schon eine Lösung, die zu einer ersten Annäherung führt, kann für viele Probleme der landwirtschaftlichen Praxis große Bedeutung haben. Mit Hilfe solcher Untersuchungen könnte z. B. verhindert werden, daß einzelne Faktoren in Über- oder Unterschätzung ihrer Bedeutung über Gebühr gesteigert oder vernachlässigt werden und damit das Gesamtbild der anderen Faktoren verändert und dabei gestört wird. Es ist bekannt, daß z. B. mit jeder Düngungsmaßnahme sowohl der Nährstoffhaushalt für die Pflanzen verändert, als auch der ganze Chemismus des Bodens beeinflußt werden kann. Die Düngung soll aber nicht nur eine vorübergehende Wirkung für die Pflanzen haben, sondern den Boden selbst düngen, d. h. auch auf lange Sicht seine gesamten Fruchtbarkeitseigenschaften fördern. Die Erfahrungen der letzten Jahrzehnte haben gezeigt, daß jede Änderung eines einzelnen Wachstumsfaktors zwangsläufig auch Änderungen vieler anderer Faktoren im Gefolge hat. Erinnert sei hier an die Zusammenhänge zwischen Kalk- und Humushaushalt, an das Kalk-Kaligesetz, an die Rückwirkungen der Kalidüngung auf die Phosphorsäure-Löslichkeit, an die Beziehungen zwischen Bodenstruktur und Nährstoffaufschluß, Bodenbearbeitung und Wasserhaushalt usw.

Je mehr wir durch die Fortschritte der Bodenkunde, Agrikultur-Physik und -Chemie in die Lage versetzt werden, die verschiedenen Komponenten des Pflanzenwachstums zu beherrschen, desto größer wird die Notwendigkeit zur Entwicklung umfassenderer Bodenanalysen. Es würde aber schon einen großen Fortschritt bedeuten, wenn man es wenigstens in erster Annäherung erreichen und die wesentlichsten Eigenschaften grundsätzlich charakterisieren könnte. In Anbetracht des sehr viel größeren Aufwandes, der mit derartigen umfassenden Analysen verbunden ist, kann es nicht ihre Aufgabe sein, die übrigen spezifischen Methoden zu ersetzen; ihre Bedeutung liegt vielmehr darin, Standard- und damit Bezugsmethode für die Einzeluntersuchungen zu werden. Sie würde nützliche Anwendung nicht nur zur Beurteilung solcher Böden finden, über deren Verhalten und Fruchtbarkeitseigenschaften schon mehr bekannt ist, sondern auch solcher, über deren ackerbauliche Eigenschaften noch wenig Erfahrungen vorliegen. Zu denken ist hier an die Böden der verschiedenen Ostgebiete, die zu vermehrter Ertragsleistung herangezogen werden sollen, über deren Eigenschaften im allgemeinen aber noch so wenig bekannt ist, daß man noch nicht von vornherein weiß, wo und in welcher Weise entsprechende Maßnahmen anzuwenden sind.

Die im folgenden zu beschreibende Methode stellt einen Versuch in dieser Richtung dar. Wir gingen von dem Gedanken aus, daß grundsätzlich nur diejenigen Anteile bestimmt werden sollen, die mit milden Mitteln und ohne Zersetzung der Sorptionsträger aus dem Boden herausgelöst werden können. Der Angriff durch die Lösungsmittel sollte in allen Fällen von genormter Größe sein, um die verschiedensten Böden und Bodeneigenschaften untereinander vergleichen zu können. Es kam also auf eine Art „Tapetenanalyse" der Bodenkolloide an.

Auf Grund verschiedener Vorversuche und Überlegungen wurde für die Messungen folgender Weg eingeschlagen:

a) Gewinnung der Extrakte.

Bodenmengen, die 100 g Trockensubstanz entsprechen, werden in 2 Parallelen in weithalsigen Schüttelflaschen von 350 ccm Inhalt mit Wasser bis zu einer bei 280 ccm angebrachten Marke aufgefüllt, 2 Stunden geschüttelt und durch Büchner-Trichter von 15 cm ⌀ an der Wasserstrahlpumpe abfiltriert. Sollten die Lösungen trüb laufen, so werden sie bei

dieser und den übrigen Filtrationen zurückgegossen und nochmals durchgesaugt. Nach jeder Filtration wird jeweils 3 mal mit je 25 ccm Wasser nachgespült und der Boden quantitativ in die Flaschen zurückgegeben. Die Filtrate werden dann stets durch grobe Membranfilter filtriert und zunächst aufbewahrt.

Die Flaschen werden nun wieder bis zur Marke 280 ccm mit Wasser gefüllt und mit n/1 oder n/0,5 HCl (je nach „Schwere" des Bodens) auf p_H 3,8 titriert. Für die Titration wird eine Antimon- und Kalomelelektrode verwendet, die so gestaltet ist, daß sie mitsamt einem kräftigen Rührer in den Hals der Flaschen eingeführt werden kann. Nach Erreichung einer annähernden Konstanz des p_H-Wertes werden die Proben $^1/_4$ Stunde geschüttelt und wieder gemessen, nachtitriert und dieses Verfahren solange fortgesetzt, bis die Proben nach 2 Stunden Schütteln noch den gewünschten p_H-Wert von 3,8 haben. Für die Reproduzierbarkeit der Untersuchungen kommt es darauf an, die genaue Einstellung auf die gewünschten p_H-Werte sorgfältig durchzuführen. Nun wird wieder in der oben beschriebenen Weise abfiltriert und der Boden in die Flaschen zurückgegeben.

Die Flaschen werden wieder bis zur Marke 280 ccm mit Wasser gefüllt und mit n/1 NH_4OH in der gleichen Weise wie bei der Säuretitration auf p_H 8,8 gebracht. Während des Titriervorganges wird kohlensäurefreie Luft über die Bodenlösung geleitet, um Karbonatbildung zu vermeiden. Auch diese Lösungen werden in der beschriebenen Weise abfiltriert.

Die erhaltenen 3 Filtrate, und zwar Filtrat A = Wasserauszug, B = Säureauszug, C = Alkaliauszug, werden im Vakuum bei 50—60° C eingeengt. A und B auf 200 ccm, C auf 60 ccm.

b) Charakterisierung der alkalilöslichen organischen Anionen.

1. Vom Filtrat C werden 40 ccm in Elektrodialysierapparaten „geputzt", d. h. von löslichen Ionen befreit, so daß nur die Humuskolloide zurückbleiben. Wir verwenden dreiteilige Apparate, deren Mittelzelle 2 cm breit ist. Zur Anodenseite wird Kuprophan, zur Kathodenseite Dialysierpergament als Membran verwendet. Als Elektroden dienen 1 qcm große Platinflächen, die in üblicher Weise in Glasröhrchen eingeschmolzen sind. An die Elektroden wird eine Spannung von maximal 12 Volt angelegt. Bei höherer Spannung besteht die Gefahr der Zersetzung der Humuskolloide. Von Zeit zu Zeit wird aus den Seitenzellen, die mit Ablaßhähnen versehen sind, die Lösung entnommen, neues Wasser eingefüllt und die Kationen titriert. Die Dialyse ist beendet, wenn nach halbstündiger Weiterbehandlung keine Kationen mehr austreten.

Die Anionen- und Kationenlösungen der Seitenzellen werden je für sich im Sandbad eingeengt, die Anionenlösung zu einem aliquoten Teil des Filtrates B gegeben. Dieses Gemisch wird im folgenden mit Filtrat B + b bezeichnet. Die Kationenlösung wird zu einer aliquoten Mischlösung aus Filtrat A und B zugesetzt und hierin Kalzium bestimmt (siehe Punkt 13).

2. Die geputzten Humuslösungen werden auf 50 ccm gefüllt und 30 ccm davon mit Starkstrom von zunächst ca. 150, zuletzt 220 Volt elektrodialysiert. Die Stromstärke wird so eingestellt, daß die Lösungen nicht zum Kochen kommen. Hierbei zersetzt sich die organische Substanz weitgehend und gibt die in ihr eingebaut gewesenen Kationen frei. Bei dieser Art der Dialyse werden die dreiteiligen Dialysierapparate mit Pergamentmembranen ausgerüstet, die Mittelzelle erhält die Anode, die beiden Außenzellen die Kathoden, um den Dialysiervorgang zu beschleunigen. Die herausdialysierten Kationen werden in n/100 HCl aufgefangen und zurücktitriert. Diese Kationenmenge wird bei der weiteren Untersuchung nicht mehr berücksichtigt, weil sie praktisch restlos dem zugesetzten Ammonium entstammt. Sie dient aber zur Kennzeichnung der Sorptionseigenschaften der Humuslösung und wird den im folgenden Vorgang ermittelten starken Gruppen der alkalilöslichen organischen Anionen zugezählt.

3. Von den geputzten und durch den Dialysiervorgang mit H^+-Ionen belegten organischen Stoffen werden je nach Konzentration 5—10 ccm zur Leitfähigkeitstitration verwendet. Zur Untersuchung hat sich der Apparat von Ruhstrat nach Jander und Pfundt[1]) mit Wechselstromgalvanometer bewährt; titriert wird mit n/10 Lauge aus 0,1 ccm Mikrobüretten, die in tausendstel Kubikzentimeter geteilt sind. Die Leitfähigkeitstitration hat den Vorteil gegenüber der potentiometrischen Titration, daß man einigermaßen geradlinige Veränderungen bis zu gut definierbaren Wendepunkten erhält. Der Kurvenverlauf hat die in Fig. 1 wiedergegebene Form. Die Kurve ist dreiteilig, sie besteht aus einem abfallenden Ast, einem aufsteigenden Teil und einem flachen Endstück. Es dürfte berechtigt sein anzunehmen, daß der Abfall der Leitfähigkeit mit der Sättigung der starken Gruppen der organischen Stoffe einhergeht. Der steil aufsteigende Teil entspräche dann der Absättigung der schwachen Gruppen, während das flache Endstück nach der Neutralisation entsteht. Nach

[1]) G. Jander und O. Pfundt, Leitfähigkeitstitration und Leitfähigkeitsmessungen. Visuelle und akustische Methoden. 2. Auflage (Stuttgart 1934).

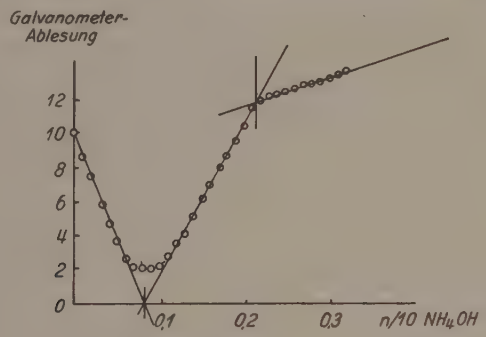


Fig. 1. Leitfähigkeitstitrationskurve einer Humuslösung.

Jander und Pfundt kann man gerade Linien durch die Kurvenäste legen und so die Grenzwerte kennzeichnen. Die Vermutung, daß der erste Teil der Kurve dem Gehalt an starken, der zweite dem an schwachen Gruppen entspricht, wird dadurch gestützt, daß der erste Wendepunkt bei einem p_H-Wert von 5, der zweite bei p_H 8,8 liegt. Auch bei verschiedenartigsten Humusstoffen werden diese p_H-Stufen nach den bisherigen Erfahrungen ziemlich scharf eingehalten. Das Endergebnis dieser Titration ist die Angabe über die Mengen der bis p_H 8,8 alkalilöslichen organischen Stoffe, die in starke und schwache Gruppen unterteilt sind. Die Angabe erfolgt in Millivalenzen je 100 g Boden entsprechend der Sorptionsfähigkeit dieser Stoffe, und damit im selben Maß mit dem auch alle übrigen Komponenten im Analysengange ausgedrückt werden.

c) Ermittlung der extrahierten mineralischen Anionen.

4. Im Filtrat A wird in 10 ccm der Chloridgehalt bestimmt. Wir verwenden die Methode von Votocek[2]). Die Lösung wird mit HNO_3 angesäuert und nach Zusatz von Natriumnitroprusiat mit n/100 $Hg(NO_3)_2$ aus einer Mikrobürette bis zur beginnenden Trübung titriert. Ist die Lösung gefärbt, dann wird die Titration im lichtelektrischen Kolorimeter von Lange ausgeführt, um das Auftreten der Trübung sicher zu erkennen.

5. In 2—5 ccm (je nach Konzentration) wird dann Nitrat bestimmt. Wir verwenden den Polarographen[3]). Zur Lösung wird im Verhältnis 10:1 eine Lösung von Lanthan- plus Bariumchlorid zugesetzt und die Nitratstufe aufgenommen. Zeigt sich beim Zusatz dieser Lösung eine Trübung, so ist Sulfat in der Bodenlösung enthalten und muß für sich bestimmt werden.

[2]) J. M. Kolthoff, Maßanalyse, 2. Bd., S. 274.
[3]) J. Heyrovsky, Polarographie (Wien 1941).

6. Sulfatbestimmung wird nach Jander und Pfundt[4]) durch Leitfähigkeitstitration ausgeführt. Man setzt gleiche Mengen 50proz. Alkohol zu der Bodenlösung zu und titriert mit einer Mischlösung von Bariumazetat und Eisessig.

Im Filtrat A und außerdem in der Mischlösung von Filtrat B plus den Anionen von Filtrat C werden nun jeweils für sich folgende weitere Bestimmungen durchgeführt:

7. Phosphat wird in bekannter Weise nach Molybdän-Schwefelsäure und Zinnchlorürzusatz kolorimetrisch im lichtelektrischen Apparat von Lange bestimmt. Zur Ausschaltung des Fehlers durch die Wärmestrahlung der Lampe haben wir Küvetten mit Glyzerin zwischen die Lampe und die Zellen geschaltet. Außerdem wird die Lampe über den Spannungsgleichhalter von Siemens betrieben.

8. Kieselsäure wird nach der von Nemec[5]) modifizierten Methode von King bestimmt. Zu der Bodenlösung wird 10proz. Essigsäure, 10proz. Ammoniummolybdatlösung, nach Ablauf von 5 Minuten eine Hydrochinon-Sulfitlösung und nach $^1/_2$ Stunde eine 10proz. Natriumkarbonatlösung zugesetzt. Danach wird auf 50 ccm aufgefüllt und die Blaufärbung kolorimetrisch bestimmt.

9. Die Gesamtmenge der Anionen wird ermittelt, indem zu 40 ccm des Filtrates A und des Filtrates B + b 5 gH' belegtes Wofatit-K der I. G. Farbenindustrie A.-G., Wolfen, zugesetzt werden. Wofatit ist ein synthetischer Körper, der Kationen austauscht. Er wird vorbereitet, indem man ihn mit 20proz. HCl behandelt und so mit Wasserstoff-Ionen belegt. Das Cl wird dann durch gründliche Waschung entfernt. Die Filtrate werden 2 Stunden geschüttelt und bis zum nächsten Tag mit dem Wofatit stehen gelassen. Der Umtausch der Kationen der Lösung gegen H-Ionen ist dann in Anbetracht der großen H-Ionenmenge als quantitativ anzusehen. (Die Sorptionskapazität des Wofatit-K beträgt nach unseren Messungen 130 m.val. je 100 g.) Die Lösungen werden abfiltriert und in einem abgemessenen Teil die Gesamtmenge der Anionen durch Titration mit n/100 Lauge gegen Phenolphthalein ermittelt. Da Kieselsäure bei dieser Titration nicht erfaßt wird, muß ihr Anteil zur erhaltenen Zahl zugezählt werden, zuvor muß aber noch der Blindwert von dem Wofatitwert abgezogen werden. Man erhält ihn, indem man 5 g Wofatit mit 40 ccm

[4]) W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie (Leipzig 1933).
[5]) A. Nemec, J. Lanik und A. Koppova, Quantitative mikroanalytische Bestimmung der Kieselsäure in wässerigen Bodenauszügen, Sonderdruck aus Z. analyt. Chem. 83, H. 11 und 12 (München).

Wasser in der oben angegebenen Weise behandelt. Wofatit hat nämlich die Eigenschaft, geringe Mengen organischer Anionen in die Lösungen zu schicken, die durch den Blindwert berücksichtigt werden müssen.

d) Fulvo-Säuren.

10. Organische Anionen des neutralisierten Wasser- und Säureauszuges, wohl zur Gruppe der Fulvosäuren gehörend, werden für sich auf folgende Weise bestimmt:

Je 40 ccm der Filtrate A und B+b werden auf dem Wasserbade mit 2 ccm Perhydrol pro analysi zur Trockene eingedampft. Der trockene Rest wird nochmal mit 5 ccm H_2O befeuchtet und wieder eingedampft. Er wird dann mit 40 ccm Wasser aufgenommen und mit 5 g Wofatit in der beschriebenen Weise behandelt und außerdem der Cl-Gehalt bestimmt. Die Titrationsdifferenz gegenüber nicht mit Perhydrol versetzten, aber sonst gleich behandelten Lösungen ergibt nach Berücksichtigung der Cl-Differenzen den Gehalt an diesen organischen Stoffen.

e) Bi-Karbonat.

11. Bei dem hier beschriebenen Analysengang werden die im Boden evtl. vorhandenen Bikarbonat-Anionen nicht mit erfaßt, wir bestimmen sie an einer getrennten Probe nach einem Vorschlag von Dirks[6]). 20 g Boden werden mit 50 ccm Wasser 2 Stunden geschüttelt und mit der Antimon-Kalomel-Elektrode darin der p_H-Wert gemessen Danach werden die Proben gekocht und sofort nach dem Abkühlen mit Säure auf den alten p_H-Wert zurückgebracht. Der Säure-Verbrauch entspricht dem ursprünglichen Bikarbonat-Gehalt, da die Bikarbonate sich zwischen 80 und 90° zersetzen.

f) Kationen-Extraktion und Austausch.

Nach diesen Analysengängen sind die Anionenbestimmungen beendet. Es ist jetzt nur noch nötig, die Art und Menge der extrahierten Kationen zu untersuchen und den gesamten Kationen-Umtausch zu ermitteln, der zwischen den p_H-Stufen 3,8 und 8,8 liegt. Deshalb werden folgende Arbeiten durchgeführt:

12. Die einwertigen Kationen werden in einer entsprechenden Mischlösung der Filtrate A und B polarographisch bestimmt[3]). 4,8 ccm der Mischlösung werden mit einem Tropfen 2 n H_3PO_4 und 0,125 ccm 10proz. Tetramethylammonium-hydroxyd-Lösung versetzt und die Stufe aufgenommen. Dabei wird die Summe von Kalium, Natrium und Ammonium bestimmt. Es ist wünschenswert, den Kaliumgehalt noch für sich zu bestimmen. Wir haben diese Messung mangels eines Flammenphotometers noch nicht durchführen können.

13. Die Gehalte an Kalzium werden durch Leitfähigkeitstitration in einer Mischlösung aus aliquoten Mengen A, B und den Kationen der Lösung C ermittelt. Man titriert mit $(COOK)_2$ nach Zusatz von 50proz. Sprit.

14. Die Summe der Kationen wird aus der äquivalenten Menge Anionen berechnet, indem man die Anionen und die Kieselsäure des Wasser- und Säureauszuges addiert und die freie Säure des HCl-Auszuges abzieht. Durch Subtraktion der einwertigen Ionen und des Kalziums ergibt sich der Anteil der übrigen mehrwertigen Kationen.

15. Der Kationen-Umtausch zwischen p_H 3,8 und 8,8 ergibt einen definierten T-Wert. Er ist zur Kennzeichnung der Bodenart von besonderer Wichtigkeit. Berechnet wird er in folgender Weise:

Von der zur Gewinnung von Filtrat C verbrauchten Laugenmenge wird der Cl-Gehalt und ein Blindwert, der sich durch die Titration von 250 ccm H_2O bis p_H 8,8 ergibt, abgezogen. Es muß also auch in diesem Filtrat noch eine Cl-Bestimmung ausgeführt werden. Diese ist wegen der sehr starken Färbung des Alkaliauszuges nach der angegebenen Methode unsicher. Wir führen sie deshalb mit dem Polarographen aus. Zu 3 ccm Lösung wird 0,5 ccm 1/n H_2SO_4 und 1,5 ccm H_2O gegeben und nach Umpolung der Tropfelektrode als Anode die Stufe aufgenommen. Die Cl-Mengen sind Reste aus der Säurebehandlung des Bodens.

Beispiele von Ergebnissen der Charakterisierung der Fruchtbarkeitseigenschaften einiger Böden.

An anderer Stelle wird über die Ergebnisse von Analysen zur Charakterisierung der Fruchtbarkeitseigenschaften deutscher und mittelrussischer Böden berichtet[7]). Dabei wird auch eingehender auf die Folgerung für die praktische Nutzung der Böden eingegangen. Trotzdem erscheint es angebracht, hier einige wenige Beispiele von derartigen Untersuchungen wiederzugeben.

In Tabelle I sind Untersuchungen von Ackerkrumen zusammengestellt, und zwar von 2 sächsischen Löß- und 2 russischen Podsol-Böden, die der Korngrößenzusammensetzung nach mit den deutschen Böden vergleichbar sind. Der acker-

[6]) B. Dirks, Das Redoxsystem des Bodens, ein neuer Wachstumsfaktor von ausschlaggebender Bedeutung und zwei weitere Wachstumsfaktoren des Bodens; Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 21/22, 684 (1940).

[7]) W. v. Nitzsch, Die Böden von Gorki (Weißrußland).

Aus den Tabellen kann man folgendes entnehmen:

Tabelle I. Bodencharakter-Analyse, weißrussische und deutsche Ackerkrumen.

Ionenart	deutscher Löß 1		2		russischer Boden 10		13	
	m.val.	Proz.	m.val.	Proz.	m.val.	Proz.	m.val.	Proz.
Kationen								
1-wertig	0,43	4	0,48	11	0,26	18	0,74	32
2-wertig	9,82	96	4,09	89	1,16	82	1,55	68
S	10,25	100	4,57	100	1,42	100	2,29	100
Kationenbindung des Bodens (T)	7,20		6,08		5,06		4,94	
Proz. Umtausch gegen H p_H 3,8—8,8		142		75		28		46
Anionen								
a) organische								
Wasser-lösliche	0,151	5	0,229	13	0,057	7	0,126	9
Säure-lösliche	0,000	0	0,000	0	0,260	31	0,340	24
Alkali-lösliche schwache Anionen	0,167	6	0,044	2	0,154	18	0,264	18
Alkali-lösliche starke Anionen	0,074	3	0,048	3	0,171	20	0,179	12
S	0,392	14	0,321	18	0,642	76	0,909	63
b) mineralische								
Cl	0,080	3	0,205	11	0,081	10	0,194	13
NO_3	0,169	6	0,102	6	0,020	2	0,096	7
SiO_3	1,588	55	1,045	59	0,079	9	0,231	16
PO_4	0,149	5	0,035	2	0,029	3	0,002	1
SO_4	0,349	12	0,000	0	—		—	
HCO_3	0,175	6	0,066	4	—		—	
S	2,510	87	1,453	82	0,209	24	0,523	37
S aller Anionen	2,902	100	1,774	100	0,851	100	1,432	100
Wasserlösliche Anionen	0,956	35	0,756	43	0,197	23	0,538	38
Krümelgifte		8		24		48		46
p_H in H_2O/KCl	7,10/6,56		7,02/6,56		4,93/4,40		5,35/4,88	
P_2O_5 Egnér/Varallyay	22,1/22,2		7,5/9,2		2,40/3,10		1,40/3,20	
P_2O_5 durch Extraktion mg/100 g Boden	3,58		0,85		0,69		0,05	
Neubauer P_2O_5 mg	—		—		0,8		0,3	
Neubauer K_2O mg	—		—		3,4		8,2	
Glühverlust	6,04		4,31		3,31		3,45	

bauliche Wert und die Fruchtbarkeit entspricht der Reihenfolge in der Tabelle.

1. Bodenart: Der Basenaustausch (*T*-Wert) von p_H 3,8—8,8 beträgt bei den deutschen Böden 7,20 bzw. 6,08 m.val., bei den russischen liegt er bei 5 m.val. Die Unterschiede sind also gering, und die Größenordnung zeigt, daß wir es mit verhältnismäßig milden, schwach lehmigen Böden zu tun haben.

2. Kalkzustand und Kationenhaushalt: Die Analysen zeigen, daß die Summe der extrahierten Kationen meist niedriger ist als der *T*-Wert. In Prozenten des *T*-Wertes liegt die Menge der extrahierten Kationen zwischen 28 und 46 Proz. bei den russischen, und bei den deutschen Böden bei 75 bzw. 142 Proz. Das bedeutet, daß die deutschen Böden in ihrem Kationenhaushalt, insbesondere der Kalkversorgung, gut in Ordnung sind, der Boden Nr. 1 sogar noch freien kohlensauren Kalk enthält, während der Podsolboden Nr. 13 wesentlich schlechter versorgt ist und Feld Nr. 10 ganz besonders ungünstige Verhältnisse hat. Eine Ergänzung zu diesen Feststellungen geben die Zahlen über den Anteil der ein- und zweiwertigen Kationen, bei dem der Ca-Gehalt in der gleichen Reihenfolge abnimmt. Bestätigt werden diese Schlußfolgerungen auch durch die Ergebnisse der p_H-Bestimmungen. In KCl liegen die p_H-Werte bei den deutschen Böden bei p_H 6,5, beim russischen Podsolboden Nr. 13 bei 4,9 und bei Nr. 10 bei 4,4 p_H. Die H-Ionenbelegung ist insbesondere bei den russischen Böden außerordentlich groß und die Versauerung eine so weitgehende, daß ohne eine entsprechende

Kalkung usw. die Regenerierung der Böden aussichtslos erscheint.

3. Humusbeschaffenheit: Mit milden Mitteln, wie sie hier angewendet wurden, können die edleren, mit dem Ton gekoppelten Grau-Huminsäuren usw. nicht von Tonkolloiden abgelöst werden. Das, was bei den hier gewählten p_H-Stufen an organischen Stoffen extrahiert werden kann, sind also weniger wertvolle organische Substanzen, und zwar hat man es bei den alkalilöslichen Gruppen mehr mit Vorstufen oder Abbauprodukten von Huminsäuren zu tun, bei den wasserlöslichen mit echten Fulvosäuren und bei der Gruppe der säurelöslichen mit niederen Huminsäuren, die durch den Säureangriff zu Fulvosäuren umgewandelt werden.

Die Untersuchungen sagen also nichts über den Gesamthumusgehalt, sie erlauben es aber sehr wohl, die Humusbildungs- bzw. Abbauvorgänge zu charakterisieren. Dort, wo die Humifizierungsbedingungen ganz besonders günstig sind, dürfen nämlich Fulvosäuren überhaupt nicht auftreten und auch die anderen Gruppen organischer Stoffe dürfen nur in geringer Menge extrahiert werden. Sind die Zahlen dagegen hoch, so bedeutet das, daß Störungen in der Humifizierung vorliegen.

Betrachten wir nun die Ergebnisse der Untersuchungen, so ist folgendes festzustellen: Die Gehalte an Fulvosäuren beider Gruppen liegen bei den deutschen Böden bei 5 bzw. 13 Proz. der Summe der extrahierten Anionen. Bei den russischen Böden wurden 33 bzw. 38 Proz. gefunden. Die Gesamtmenge der extrahierten organischen Anionen liegt bei den deutschen Böden bei 0,39 bzw. 0,32 m.val., das ist 14 bzw. 19 Proz. Bei den russischen Böden liegen die Werte 2- bis 3mal höher, nämlich bei 0,91 bzw. 0,64 m.val. und im Anteil der Gesamt-Anionen bei 63 bzw. 76 Proz. Der Unterschied zwischen Schlag 10 und 13 ist dadurch bedingt, daß Schlag 13 infolge seiner günstigen Lage zum Hof noch ab und zu Stallmist bekommen hat, während Schlag 10 sehr weit ab liegt und besonders stark vernachlässigt wurde. Diese Zahlen zeigen, daß der Humusabbau unter den Verhältnissen, die in den russischen Podsolböden vorherrschen, außerordentlich ungünstig verläuft und nicht bis zum wünschenswerten Ende, nämlich zur Bildung von Grau-Huminsäuren einerseits und freien CO_2 andererseits, geführt wird. Der Grund für die ungünstigen Humifizierungsbedingungen liegt teils im schlechten Kalkzustand, teils in der außerordentlich schlechten Stickstoffversorgung, die sich indirekt wieder aus dem Kalkzustand ergibt, weil die stickstoffbindenden Bakterien in derartig saurem Milieu keine zusagenden Lebensbedingungen finden.

Eine Bestätigung dieser Überlegungen und Messungen ergibt sich aus der Ermittlung der Glühverluste, die für den deutschen Boden Nr. 1 um die aus der $CaCO_3$-Zersetzung sich ergebenden Verluste gekürzt wurden. Die Glühverluste entsprechen der Summe aus Humusgehalt und Hydratwasser der bei 105° getrockneten Bodenkolloide. Die für $CaCO_3$ korrigierten Glühverluste liegen für Boden 1 bei 6,04, für 2 bei 4,3 Proz. Die russischen Podsolböden haben Werte von 3,4 bzw. 3,3 Proz. Die Zahlen zeigen eindeutig, daß die Gesamthumusmenge in den deutschen Böden höher liegt, daß wir es hier aber mit wertvollen, zum größten Teil wohl an den Ton gekoppelten Humuskolloiden zu tun haben, während in den russischen Podsolböden sowohl der absolute als auch der relative Anteil dieser wertvollen Stoffe kleiner ist.

4. Nährstoffverhältnisse:

a) Der Nitratgehalt ist natürlich stark abhängig von dem Zeitpunkt der Probenahme und der Weiterbehandlung der Proben. Die Probenahme erfolgte im Herbst, ungefähr im gleichen Zeitpunkt. Die Proben wurden dann sofort lufttrocken gemacht und einige Zeit später untersucht. Man sieht, daß die deutschen Böden Nr. 1 und 2 die höchsten Nitratgehalte haben, Nr. 13 folgt in sehr geringem, Nr. 10 in großem Abstand.

b) Der Phosphatgehalt nimmt in der gleichen Reihenfolge ab. Extrahiert wurden bei den deutschen Böden 0,149 bzw. 0,035 m.val., aus den russischen 0,002 bzw. 0,029 m.val. Der relativ hohe Gehalt vom Boden Nr. 10 mit 0,029 ergibt sich durch die Art der Nutzung. Das Feld dient als Weide und in Grasflächen reichert sich ja die Oberschicht bekanntlich durch die spezifische Art der Durchwurzelung stärker mit Phosphat an. Bestätigt werden die Befunde durch Phosphatgehaltsbestimmungen nach Egnér. Auch hier ist der deutsche Boden Nr. 1 der beste. Dann folgt Nr. 2, dann der russische Podsolboden Nr. 10 und an letzter Stelle steht der Boden Nr. 13.

c) Über die Kaliversorgung können die Untersuchungen noch keinen Aufschluß geben, weil der Anteil des Kalis an den einwertigen Kationen infolge Fehlens entsprechender Apparaturen noch nicht ermittelt werden konnte.

5. Strukturbedingende Faktoren. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt[8, 9], daß große polarisierbare Anionen als Krümelstabilisa-

[8] W. v. Nitzsch und W. Czeratzki, Die Beschaffenheit und Beeinflußbarkeit der Bodenkolloide und ihre Bedeutung für Krümelbildung und Krümeleigenschaften; Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **18**, 1 (1940).

[9] W. Laatsch, Die Gare als kolloidchemisches Problem; Z. Phosphorsäure **10**, 301 (1941).

toren, kleinere, wie Chloride, Fulvosäuren usw., als Krümelgifte wirken. Die Analysen zeigen, daß der Gehalt an Krümelgiften bei den deutschen Böden 8 bzw. 25 Proz. beträgt, bei den russischen Podsolen dagegen bei 46 bzw. 48 Proz. liegt. In erster Linie ist der große Unterschied bedingt durch die Kieselsäuregehalte. In stark saurem Milieu ist die Kieselsäure festgelegt, unter günstigeren Verhältnissen wird sie aktiviert. Aus den deutschen Böden wurden Kieselsäuremengen von 1,6 bzw. 1,0 m.val. entzogen, das ist 58 bzw. 61 Proz. der gesamten extrahierten Anionen. In den russischen Böden wurden 0,23 bzw. 0,08 m.val., das ist 16 bzw. 9 Proz. gefunden. Die Beeinflussung der Krümeleigenschaften durch die verschiedenen Anionen ist eine interessante und ackerbaulich besonders wichtige Kolloidreaktion, die für die Fruchtbarkeit der Böden sehr ausschlaggebende Bedeutung hat. Gelingt es, die Krümel zu stabilisieren, so behält der Boden während eines großen Teils der Vegetationszeit die, durch die Bearbeitung erzielte, lockere Krümelstruktur. Die Pflanzen wachsen dann in einem gut erwärmbaren Boden mit günstigem Wasser- und Lufthaushalt. Überwiegen dagegen Krümelgifte, dann neigen die Böden stark zum Verschlämmen und die Pflanzen müssen während des Hauptteils der Vegetationszeit mit einem Boden ungünstiger Struktur vorlieb nehmen, sie können dann schon aus diesen „physikalischen" Gründen nur erheblich geringe Erträge bringen.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe eine Charakterisierung der wesentlichsten Bodeneigenschaften mit gemeinsamem Maßstab im Hinblick auf die Fruchtbarkeit ausgeführt werden kann. Das Grundprinzip besteht a) in einer Ablösung der in den äußeren Sorptionshüllen der Bodenkolloide enthaltenen Ionen; b) in der Extraktion der in der Lösung zwischen den Bodenteilchen enthaltenen Ionen. Beide Gruppen bedingen den Charakter der Bodenkolloide und beeinflussen jeweils spezifisch die Fruchtbarkeit.

2. Es wird an Hand einiger Beispiele dargelegt, welche Ergebnisse gefunden werden, und wie diese zu deuten sind.

Aus dem Deutschen Kolonial- und Überseemuseum, Bremen.

Polarisationsmikroskopische Messungen über die Abhängigkeit der Schichtendoppelbrechung pflanzlicher Chloroplasten.

Von Hans H. Pfeiffer (Bremen). (Eingegangen am 13. April 1943)

Aus der Mischkörpertheorie Wieners[1]) folgt, daß die Formdoppelbrechung sowohl von der Differenz der Brechungskoeffizienten des Gefüges und der Lücken des Mischkörpers, als auch vom relativen Volumen beider abhängig ist, und zwar ist sie um so größer, je mehr sich Gefüge und Lücken im Lichtbrechungsvermögen unterscheiden und im gegenseitigen Volumenverhältnis einander nähern. Das hat schon Ambronn[2]) für die Stäbchendoppelbrechung gefunden, gilt aber ebenso, wie hier gezeigt werden soll, für die Anisotropie des Schichtenmischkörpers.

Als Beispiel eines solchen sind pflanzliche Chloroplasten (Plastiden) herangezogen worden, bei welchen zwar schon orientierende Imbibitionsversuche ausgeführt[3]), zusammenhängende Formdoppelbrechungskurven aber noch nicht veröffentlicht worden sind. Aus jenen Imbibitionsversuchen wird, allerdings zugleich gestützt auf eine Reihe anderer Befunde[4]), von Frey-Wyssling[5]) die weitgehende Folgerung gezogen, daß bei den Chloroplasten das gleiche Grundprinzip einer laminaren Flächenentwicklung in allen Stufen vom makroskopischen (Spreite der Blätter) bis in das Gebiet der Leptonik (Schichtenbau der Grana in den Chloroplasten) ausnahmslos durchgeführt ist. Deswegen wünscht er[6]) mit Recht dringend eine Bestätigung von Menkes

[1]) O. Wiener, Abh. Sächs. Ges. Wiss. **32**, 509 (1912). — H. Ambronn und A. Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926), 113. — W. J. Schmidt, Handb. biol. Arbeitsmeth. (V) **10**, 435, 476 (1934); Die Doppelbrechung von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma (Berlin 1937), 28 .— A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate (Berlin 1938), 88.

[2]) H. Ambronn, Kolloid-Z. **18**, 90 (1916).

[3]) W. Menke, Protoplasma **22**, 56 (1934).

[4]) Für die Plättchen-(Schichten-)Anisotropie der Chloroplasten sprechen auch die folgenden Befunde, auf welche in der Diskussion nicht mehr weiter eingegangen sei (vgl. aber S. 60). Durch Steigerung der Lichtbrechung der postulierten hydrophilen Proteinschichten, beispielsweise mittels der hier ausgeführten „plasmorrhytischen" Entquellung, kann man die Intensität der Doppelbrechung herabsetzen [E. Küster, Z. Mikrosk. **54**, 88 (1937); Fr. Weber, Protoplasma **27**, 280, 460 (1937)]. Auch Beobachtungen über den Dichroismus vergoldeter Chloroplasten sind am ehesten so zu deuten [vgl. E. Küster und W. Menke, Protoplasma **30**, 283 (1938)]. Schließlich konnte an gefärbten Mikrotomschnitten von *Anthoceros punctatus* ein direktes Aufblättern der Chloroplasten in Lamellen, deren Orientierung mit den indirekt erschlossenen übereinstimmt, wahrgenommen werden [W. Menke und E. Koydl, Naturwiss. **27**, 29 (1939)].

[5]) Frey-Wyssling, loc. cit. 209.

[6]) Frey-Wyssling, loc. cit. 207.

Befunden der Imbibitionsversuche durch quantitative Messungen der Anisotropie in Funktion des Lichtbrechungsvermögens der Imbibitionsflüssigkeiten.

Für viele Hilfen in der Beschaffung der instrumentellen Ausrüstung bin ich dem Direktor des Deutschen Kolonial- und Überseemuseums (Bremen), Prof. Dr. C. Fr. Röwer, zu großem Danke verbunden. Ebenso danke ich für Unterstützung der Versuche durch Überlassung einer Reihe polarisationsoptischer Meßinstrumente Herrn Dr. C. Reichert, Inhaber der Wiener Optischen Werkstätten, und Herrn Dr. H. Naumann und den Optischen Werken E. Busch A.-G. (Rathenow). Schließlich bin ich Herrn Prof. Dr. Fr. Boas (München) für tatbereite Hilfen sehr zu Dank verpflichtet.

Untersuchungsmaterial und -technik.

Um die Abhängigkeiten der Plättchenanisotropie zu erkennen, muß diese nicht allein durch Imbibieren mit einer Flüssigkeit, welche im Lichtbrechungsvermögen mit den Gefügeteilchen ganz oder nahezu übereinstimmt, sondern auch durch Entquellen des Schichtenmischkörpers, also Annäherung der Gefügeteilchen bzw. Verengerung der Lücken, herabgesetzt und aufgehoben werden. Für diese Versuchsbehandlung haben sich die relativ großen Chloroplasten der Lebermoose *Anthoceros laevis, punctatus* und *spec.* als gut brauchbar erwiesen. Sie liegen einzeln in je einer Zelle des thallösen Gametophyten[7]). Sehr häufig sind sie muldenförmig gebaut und zeigen aufwärts gebogene Ränder, welche zwischen gekreuzten Nicols hübsch smaragdgrün aufleuchten. Nach einiger Übung gelingt es unter einem Greenough-Mikroskop (Vergrößerung $^{240}/_{1}$), die für die Versuchsreihen benötigten, nach Größe (Volumen) und Intensität der Doppelbrechung genügend übereinstimmenden Chloroplasten aus den Zellen zu isolieren. Weil die Imbibitionsmittel sich nicht immer genügend leicht aus den Objekten entfernen lassen, müssen für vollständige Bestimmungen des Kurvenverlaufes die Versuche an Reihen von Chloroplasten ausgeführt werden, so daß solche des gleichen ursprünglichen Gangunterschiedes (gleicher initialer Interferenzfarbe) ausgewählt werden müssen.

Die Imbibitionsmittel sollen im Idealfall mancherlei Anforderungen genügen, nämlich nur gemäß dem Brechungskoeffizienten wirken, chemisch indifferent sein und den Quellungszustand des Objekts unverändert lassen, möglichst leicht permeieren und bequem auswaschbar sein. Die in der Reihe nacheinander benutzten Mittel sollen nach Möglichkeit ineinander mischbar sein und einen nicht gar zu verschieden gelegenen Siedepunkt haben. Nach vielerlei Vorversuchen hat sich für die Objekte die in Tabelle I verzeichnete Reihe, welche in einiger Anlehnung an eine früher von Möhring[8]) vorgeschlagene zusammengestellt worden ist, trotz mancher unerfüllt gebliebener Wünsche gut bewährt. Die nötigen Bestimmungen des Brechungskoeffizienten der benutzten Imbibitionsmittel erfolgen, wenn ein Pulfrichsches Refraktometer mit veränderlich brechendem Winkel nicht zur Verfügung steht, recht gut mit der Kammer nach Möhring[9]) in der Ausführung von C. Zeiß (Jena). Wegen der geringen Größe der Chloroplasten wird die Imbibition am besten auf dem Objektträger vorgenommen. Der Vergleichbarkeit wegen soll sie einheitlich 10 Std. lang durchgeführt werden.

Tabelle I. Die Reihe der Imbibitionsmittel, ihr Brechungsverhältnis (n_D^{20}) und Quellungseffekt (q).

Nr.	Imbibitionsmittel	n_D^{20}	q
1	Wasser	1,332	1,578
2	25 Proz. Äthylalkohol . . .	1,347	1,547
3	absoluter Äthylalkohol . .	1,360	1,181
4	Mischung aus Äthyl- und Amylalkohol	1,380	1,124
5	Amylalkohol	1,407	1,056
6	Mischung aus Wasser und Glyzerin	1,428	1,563
7	weniger verdünntes Glyzerin	1,440	1,551
8	konzentriertes Glyzerin . .	1,454	1,528
9	Mischung aus Glyzerin und Benzylalkohol	1,480	1,429
10	mit weniger Glyzerin versetzter Benzylalkohol	1,495	1,314
11	mit sehr wenig Glyzerin versetzter Benzylalkohol . .	1,510	1,137
12	reiner Benzylalkohol . . .	1,538	1,000

Die Tabelle I verzeichnet in einer weiteren Kolumne den von den betreffenden Imbibitionsmitteln hervorgerufenen Quellungsgrad (q) der Chloroplasten. Da die Volumzunahme des einzelnen Chloroplasten wegen zu geringer Größe unter dem Mikroskop nicht bestimmbar ist, werden die Messungen an einer Vielheit der Objekte in graduierten Glasröhrchen nach einstündigem Zentrifugieren und nachfolgend 24stündiger Einwirkung des Imbibitionsmittels bei konstant 24° C vorgenommen. Die Quellungsanisotropie ist freilich auf diesem Wege nicht feststellbar. Die mitgeteilten Zahlen (Tabelle I) sind Durchschnittswerte aus je 10 Bestimmungen. Mit den von Speich[10]) angegebenen Werten des Quellungsgrades von Stärkekörnern stehen die Messungsergebnisse in bester Übereinstimmung. Bei der Ermittlung experimenteller Formdoppelbrechungskurven findet auch Speich[11]) bei Quellungsgraden unter 5 Proz. keinen merklichen Einfluß auf den Kurvenverlauf.

Teils die frisch isolierten, teils die in verschiedenem Grade plasmorrhysierten Chloroplasten sind vor Durchführung der Imbibitionsversuche durch 12stündige Behandlung mit Mischung aus 1 Vol. 40 proz. Formol + 4 Vol. H_2O fixiert worden. Die Doppelbrechung der Objekte bleibt dabei unverändert oder wenigstens in derselben Größenordnung erhalten.

Die polarisationsmikroskopischen Messungen sind mit einem Kompensator nach Berek[12])

[7]) Vgl. Fr. Weber, Protoplasma 26, 312 (1936).

[8]) A. Möhring, Wiss. u. Industrie 1, 51, 80, 90 (1922).

[9]) Möhring, Wiss. u. Industrie 2, 17 (1923). — W. J. Schmidt, Handb. biol. Arbeitsmethod. (V) 10, 435, 554 (Berlin 1934).

[10]) H. Speich, Dissert. Techn. Hochsch. Zürich (1941); Ber. Schw. bot. Ges. 52, 175, 191 (1942).

[11]) Speich, loc. cit. 189.

[12]) M. Berek, Zbl. Mineral. 1913, 388, 427, 464, 580; Optische Meßmethoden in polarisiertem Auflicht (Berlin und Jena 1937), 18, 21, 86. — Ambronn und Frey, loc. cit. 70. — W. J. Schmidt, loc. cit. 517. — F. Rinne und M. Berek, Anleitung zu optischen Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop (Leipzig 1934), 183. — H. H. Pfeiffer, Das Polarisationsmikroskop als Meßinstrument in Biologie und Medizin, im Druck (Braunschweig).

und vergleichsweise verschiedentlich mit einem improvisierten nach Art jenes von Sénarmont ausgeführt worden. Bei jenem geht wegen des Verlaufes des Tubusschlitzes unter — 45° auch die große Achse der wirksamen Indexellipse des Kalzitplättchens abweichend von den sonst üblichen Kompensatoren unter — 45°, so daß das Objekt so orientiert werden muß, daß die große Achse seiner Indexellipse unter + 45° verläuft. Messungen erfolgen im Schnittpunkt des Okularfadenkreuzes. Erforderlich sind eine kräftige Lichtquelle und ein möglichst enges Schließen der Aperturblende im Abbeschen Beleuchtungsapparat. Die Berechnungen nach der anzuwendenden Kompensatorformel $\Gamma = \frac{f(i)}{f(J)} \cdot \lambda$ (worin Γ den Gangunterschied in mμ, λ die Wellenlänge des verwandten monochromatischen Lichtes in gleicher Dimension bedeutet und $f(i) = \sin^2 i\,(1 + 0{,}204 \sin^2 i)$ ist, während $f(J)$ die entsprechende Funktion desjenigen Neigungswinkels i darstellt, welcher im Mittelpunkt des Fadenkreuzes den Gangunterschied von 1 λ erzeugt[13]) werden durch dem Instrument beigegebene logarithmische Tabellen sehr erleichtert. Wegen größerer Empfindlichkeit vorzuziehen ist ein Kompensator, welcher nur zwei Ordnungen der Interferenzfarben umfaßt. Um die Ermittlung des Neigungswinkels zu verfeinern, empfiehlt es sich, nacheinander mit Links- und mit Rechtsdrehung der Trommel auf Kompensation einzustellen und aus den beiden Ablesungen a und b dann den Winkel zu $i = {}^1/_2\,(a—b)$ zu ermitteln.

Bei Messungen nach H. Sénarmont[14]) mit einer am besten in einem Schieber justierten ${}^1/_4\,\lambda$-Glimmerplatte wird ein Aufsatzanalysator gebraucht, dessen Ringmarke am Tubus so anzubringen ist, daß sie genau in die Schwingungsrichtung des Polarisators fällt; dann befindet sich der mit Teilstrich 360 des Teilkreises der Ringplatte aufgesetzte Analysator in der Null-Lage. Der Gangunterschied wird nach der Formel $\Gamma = \delta\,\lambda/180$ (wenn δ der Drehungswinkel, λ die Wellenlänge des für die Glimmerplatte erforderlichen monochromatischen Lichtes bedeuten) oder einfacher durch Gebrauch einer danach angefertigten Eichkurve ermittelt. Erleichtert werden die Messungen dadurch, daß stets mit gleichbleibender Orientierung der Glimmerplatte (s. oben) und einer bestimmten Diagonallage des Objekts (große Achse der Indexellipse im Objekt unter + 45°) gearbeitet wird. Die Genauigkeit der Ablesungen wird nicht nur durch Bildung des Durchschnittes aus mehreren Messungen, sondern auch durch Gebrauch eines in das F. E. Wrightsche Okular einzuschiebenden Halbschattenkeiles nach J. Macé de Lépinay erhöht. Bei der Prüfung auf übereinstimmende Helligkeit des Objekts und in beiden Sehfeldhälften ist die Irisblende eng zuzuziehen.

Da die Formdoppelbrechungskurven nicht nur nach Werten des Gangunterschiedes (Γ), sondern auch nach solchen der (Gesamt-)Doppelbrechung ($n_\parallel — n_\perp$) bestimmt und graphisch als $(n_\parallel — n_\perp) \cdot 10^{-4}$ aufgetragen worden sind, hat sich die Notwendigkeit von Dickenmessungen der Chloroplasten ergeben. Da Dickenbestimmungen in der Achse des Mikroskops mit merklichen Fehlern behaftet zu sein pflegen, ist die Dicke der vom Licht durchlaufenen Schicht in der Sehfeldebene mittels Kapillarrotators (Zeiß, Jena) nach Achsendrehung um 90° gegen die Beobachtungsrichtung ermittelt worden.

Um das relative Volumen von Gefüge und Lücken der Objekte experimentell zu variieren, sind teils nach den den Messungen folgenden Auswaschungen der Imbibitionsmittel, teils unabhängig davon an andern Objekten möglichst übereinstimmender Art Plasmorrhysen[15]) mit 0,1-molaren und höher konzentrierten (0,12-, 0,15-, 0,18-mol.) KNO_3- und $Ca(NO_3)_2$-Lösungen ausgeführt worden. Die weiteren Versuchsarbeiten beim Imbibieren mit den Flüssigkeiten der Tabelle I und die polarisationsmikroskopischen Messungen erfolgen dann hernach in unveränderter Weise.

Befunde und Diskussion.

1. Die Kompensatormessungen in monochromatischem Lichte mit Schwerpunkt um 589 mμ ergeben unter Berücksichtigung der Dicke der vom Licht durchlaufenen Schicht, also als Gesamtdoppelbrechung $(n_\parallel — n_\perp) \cdot 10^{-4}$ ausgedrückt, im Koordinatennetz aufgetragen gegen die Zunahme der Brechungskoeffizienten der in den Reihenversuchen angewandten Imbibitionsflüssigkeiten, eine experimentelle Gesamtdoppelbrechungskurve (Fig. 1). Nach

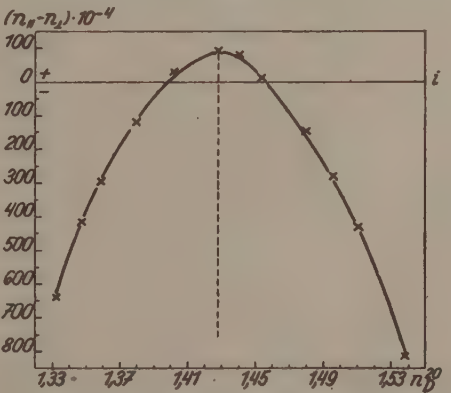


Fig. 1. Kurve der Gesamtdoppelbrechung ($n_\parallel — n_\perp$) frisch isolierter, formolfixierter Chloroplasten. Die Abszisse i bezeichnet die Grenze der Isotropie zwischen positiver und negativer Doppelbrechung.

dieser zeigen die Chloroplasten eine beträchtliche negative Formdoppelbrechung ($n_a — n_o$), welche von einer sehr viel geringeren positiven Eigendoppelbrechung ($n_e — n_o$) überlagert wird (Ta-

[13]) Damit kommt in der Formel die Dicke der Kalzitplatte zur Geltung, deren direkter Wert in der Beziehung gar nicht erscheint. 0,204 ist eine dem Kalzit eigentümliche Materialkonstante.

[14]) A. Köhler, Handb. biol. Arbeitsmethod. (II) 2, 907, 1012 (1926). — Ambronn-Frey, loc. cit. 63. — W. J. Schmidt, loc. cit. 526. — Rinne-Berek, loc. cit. 186. — Pfeiffer, loc. cit. — Über die Ausgestaltung der Messungsverfahren durch Kompensation vgl. auch Fr. Kohlrausch, Praktische Physik, 17. Auflage (Leipzig und Berlin 1935), 442.

[15]) Als „Plasmorrhyse" definiere ich mit E. G. Balbiani den osmotischen Wasserentzug solcher Objekte, welche nicht wie die differenzierten Pflanzenzellen durch Plasmolyse die Vakuole verkleinern und entleeren können, sondern dabei nur schrumpfen und manchmal eine „zerknitterte" Oberfläche annehmen können; vgl. H. H. Pfeiffer, Experimentelle Cytologie (Leiden u. Waltham 1940), 78

Tabelle II. Gesamtdoppelbrechung $(n_{\parallel} - n_{\perp})$ frisch isolierter Chloroplasten.

Imbibitionsmittel Nr.	n_D^{20}	$n_{\parallel} - n_{\perp}$
1	1,332	$-0{,}0642 \mp 0{,}0002$
2	1,347	$-0{,}0415 \mp 0{,}0001$
3	1,360	$-0{,}0294 \mp 0{,}0002$
4	1,380	$-0{,}0120 \mp 0{,}0003$
5	1,407	$+0{,}0029 \pm 0{,}0002$
6	1,428	$+0{,}0095 \pm 0{,}0003$
7	1,440	$+0{,}0081 \pm 0{,}0004$
8	1,454	$+0{,}0012 \pm 0{,}0003$
9	1,480	$-0{,}0145 \mp 0{,}0003$
10	1,495	$-0{,}0280 \mp 0{,}0002$
11	1,510	$-0{,}0432 \mp 0{,}0003$
12	1,538	$-0{,}0815 \mp 0{,}0003$

belle II). Mit Anwachsen der Brechungszahlen der Imbibitionsmittel sinkt die negative Gesamtdoppelbrechung und erreicht bei Imbibieren mit einer Mischung aus Äthyl- und Amylalkohol (n_D^{20} 1,380) fast den Wert Null. In reinem Amylalkohol (n_D^{20} 1,407) ist die Doppelbrechung sehr schwach positiv und wächst nun an bis zu einem Maximum in der Imbibitionsflüssigkeit (Mischung aus Wasser und Glyzerin) von n_D^{20} 1,428, um dann wieder abzusinken, bis die Kurve bei Anwendung von konzentriertem Glyzerin (n_D^{20} 1,452 bis 1,460, da nicht immer ganz wasserfrei) fast oder ganz der die Isotropie bezeichnenden Geraden zwischen negativer und positiver Doppelbrechung nahekommt oder sie zum andern Mal überschreitet, so daß die Anisotropie wiederum negativ wird. In den weiter benutzten Imbibitionsmitteln mit noch höherem Lichtbrechungsvermögen steigt die negative Anisotropie schnell an und noch über den Ausgangswert von $(n_{\parallel} - n_{\perp})$ in Wasser hinaus.

Die charakteristischen Punkte der Überschneidung der die Isotropie bezeichnenden Geraden im Koordinatennetz stehen in Übereinstimmung mit den wenigen vorliegenden quantitativen Angaben von Menke[16]) an Chloroplasten der Diatomee *Closterium*, doch ist eine zusammenhängende Formdoppelbrechungskurve von ihm noch nicht veröffentlicht worden. Es ist auch möglich, daß der Kurvenverlauf an jenem Objekt in Einzelheiten sich abweichend verhält. Aus der Art des Kurvenverlaufes ist in Bestätigung des von Frey-Wyssling[17]) entworfenen, eingangs (S. 57) besprochenen Bauplanes zu folgern: 1. daß die auf Formanisotropie beruhende negative Gesamtdoppelbrechung der Objekte durch eine leptonische Schichtung der durch die positive Eigendoppelbrechung sich verratenden, lamellar angeordneten Lipoidteilchen und der dazwischen befindlichen Proteinlagen entsteht; 2. daß also die Grana der Chloroplasten, denen nach heutigem Stande unserer Kenntnisse[18]) von den Chloroplasten die Doppelbrechung zuzuschreiben ist, schichtenförmig aufgebaut sind und darin den Bauplan der Blattspreite, ihrer Zellschichten und der Chloroplasten wie jeder vorangegangenen Organisationsstufe wiederholen (S. 57).

Wie die polarisationsmikroskopische Anisotropie führen auch noch zwei andere optische Effekte an den Grana der Chloroplasten zu einer gut übereinstimmenden Vorstellung des leptonischen Aufbaues.

Fluoreszenzmikroskopisch ist von Noack[19]) gezeigt worden, daß das Chlorophyll wahrscheinlich in monomolekularen Filmen in den Chloroplasten vorkommt. Nach dem von Hubert[20]) entworfenen Baumodell wird am hydrophilen Adsorbens der Porphinring des Chlorophylls gerichtet angelagert, der hydrophobe Phytolschweif hingegen senkrecht gespreizt.

Auch absorptionsspektroskopische Messungen vor allem im äußeren Rot[20]) führen, auch wenn über die Assoziierung der Chlorophyllmolekeln die Ansichten noch erheblich differieren und ferner Baas-Becking das Lipoid des Chlorophylls hauptsächlich im Stroma lokalisieren möchte, zur Annahme enger Bindung lipoider Pigmente an das hydrophile Protein und damit zur Vorstellung lamellarer Schichtung beider.

Sogar ein quantitativ unterbautes leptonisches Bauschema hat Frey-Wyssling[21]) entwerfen und mit der molekularen Dicke einer Lezithin-Doppelschicht in Größenvergleich setzen können. Danach mag sich die Schichtdicke der Lipoid- und der Proteinschichten wie 1:5 verhalten und mögen in einem Chlorophyllkorn etwa von *Elodea* — unter Benutzung durch H. Euler und Mitarbeiter bestimmter Größen — etwa 60—66 Chlorophyll-Doppelschichten vorkommen.

2. Aus der Kurve der Gesamtdoppelbrechung (Fig. 1) läßt sich die Eigendoppelbrechung $(n_{\varepsilon} - n_{\omega}) \cdot 10^{-4}$ sogleich als Ordinatenwert der Symmetrieachse der Kurve ermitteln. Aus den in einer größeren Zahl durchgeführten Imbibitionsversuchen, bei welchen trotz gewisser Schwankungen in der Größe der Chloroplasten nur die Werte der kompensatorisch gemessenen Gangunterschiede Γ, nicht aber die unter Berücksichtigung der Dicke (d) der Objekte daraus entwickelten Größen der Doppelbrechung

$$n_{\parallel} - n_{\perp} = \Gamma/d$$

erheblich variieren, ergibt sich durch Inter-

[16]) W. Menke, Protoplasma 22, 56 (1934).
[17]) Frey-Wyssling, loc. cit. 206.
[18]) W. J. Schmidt, Die Doppelbrechung usw. (Berlin 1937), 103. — A. Frey-Wyssling, Protoplasma 29, 279 (1937); Submikroskopische Morphologie (Berlin 1938), 200. — Fr. Duspiva in: F. F. Nord und R. Weidenhagen, Handbuch der Enzymologie 1, II, 50 (Leipzig 1940).
[19]) K. Noack, Biochem. Z. 183, 135 (1927).
[20]) L. G. M. Baas-Becking und Koning, Proc. Akad. Amsterdam 37, 674 (1934). — B. Hubert, Dissertation (Leiden 1935). — J. G. Wakkie, Dissertation (Leiden 1935).
[21]) Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie (Berlin 1938), 207f.

polieren tabellarisch verzeichneter Werte (Tabelle II) $n_\varepsilon - n_\omega = +\,0{,}0095 \pm 0{,}0003$. Der Vergleich der Messungs- und Bestimmungsergebnisse bei Gebrauch des Sénarmont- und des Berek-Kompensators nebeneinander läßt ebenfalls eine recht gute Übereinstimmung erkennen, und auch bei Kompensation nach Berek hat sich fast immer nur eine sehr geringe Variationsbreite der ermittelten Eigendoppelbrechung ergeben.

Durch Interpolieren der als Beispiel in Tabelle II verzeichneten Werte läßt sich ferner aus dem Abszissenwert der Symmetrieachse der experimentellen Doppelbrechungskurve das Refraktionsvermögen des Chloroplastengefüges zu n_D^{20} 1,428 $\pm$ 0,0012 entnehmen.

Der Einfachheit halber sind in dieser Mitteilung nur erst Befunde mit monochromatischem Licht vom Schwerpunkt λ_D 589, nicht aber auch bereits von λ_C 656 und λ_F 486 mμ ausgewertet worden, zumal für eine derartige Ausweitung der Untersuchungen das Versuchsmaterial noch zu spärlich scheint. Die Notwendigkeit solcher Erweiterung der Versuche ergibt sich aus der verschiedenen Dispersion von Form- und Eigendoppelbrechung der Objekte, wodurch an den Umkehrpunkten des Charakters der Gesamtdoppelbrechung in weißem Lichte (Schwerpunkt 550 mμ) nicht für sämtliche Wellenlängen Isotropie hervorgerufen werden kann, sondern eine Folge anomaler Polarisationsfarben auftritt. Sobald erst wieder ein Monochromator zur Verfügung steht und dann genügend Versuchsmaterial vorliegt, mag ergänzend darüber und über die Temperaturabhängigkeit der Anisotropie berichtet werden.

3. Im ganzen den gleichen Verlauf zeigen die Kurven der Gesamtdoppelbrechung an solchen Chloroplasten, welche in geringerem oder höherem Grade eine plasmorrhythische Entquellung erfahren haben (Fig. 2). Mit diesem Versuchseingriff ist eine Verschiebung des relativen Volumens des Gefüges und der Lücken der Objekte verknüpft, und damit sind die auftretenden Differenzen sogleich zu erklären[22]). Je mehr der Plasmorrhysegrad, am besten gekennzeichnet durch die osmotische Konzentration des Plasmorrhytikums, zunimmt, um so mehr nimmt im allgemeinen die Steilheit der Gesamtdoppelbrechungskurven ab (Tabelle III). Die theoretisch als maximalen Plasmorrhysegrad zu erwartende Entartung zur Geraden tritt freilich experimentell nicht in die Erscheinung, da eine so weitgehende Entquellung anscheinend nicht durchführbar ist. Bei ungewöhnlich weit getriebener plasmorrhytischer Entquellung kann auch wieder eine stärkere Steilheit und Durchbiegung der Gesamtdoppelbrechungskurve eintreten. Neben der wechselnden Steilheit der Kurven tritt eine daneben etwa beobachtete vertikale Verlagerung derselben im Koordinatensystem fast ganz zurück.

Bei dem Erklärungsversuch des Verlaufes der Kurven gehen wir von dem Zustande aus, daß $\delta_1 < \delta_2$ ist. Dann steigt bei fortschreitender Lückenverengerung die Formdoppelbrechung $(n_a - n_o)$ bis zu einem Maximum an, welches bei $\delta_1 = \delta_2$ erreicht wird, und sinkt dann wieder ab $(\delta_1 > \delta_2)$, um theoretisch bei vollkommenem Lückenschluß $(\delta_2 = 0)$ ganz zu verschwinden. Mit der Lückenverengerung wächst ferner zugleich die Eigendoppelbrechung $(n_\varepsilon - n_\omega)$ stetig, weil die Schichtdicke (d) des Mischkörpers bei jener Veränderung abnimmt, der feste Anteil d_1 in der Einheit der Schichtdicke also ansteigt. Bei der Lückenverengerung des Mischkörpers überlagern sich also zwei einander teilweise gegenläufige Phänomene, nämlich die umgekehrt proportional dem Entquellungsgrade zunehmende Eigendoppelbrechung[23]) und die anfängliche Zu- und spätere Abnahme der Formdoppelbrechung (Fig. 3).

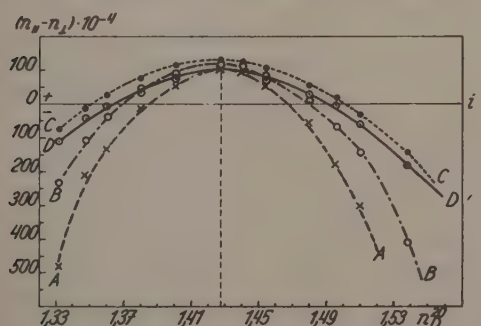


Fig. 2. Gesamtdoppelbrechungskurven $(n_\parallel - n_\perp)$ in steigendem Grade plasmorrhysierter Chloroplasten: A in 0,1 mol. $Ca(NO_3)_2$, B in 0,1 mol. KNO_3, C in 0,15 mol. KNO_3, D in 0,18 mol. KNO_3. i Grenze der Isotropie zwischen positiver und negativer Doppelbrechung.

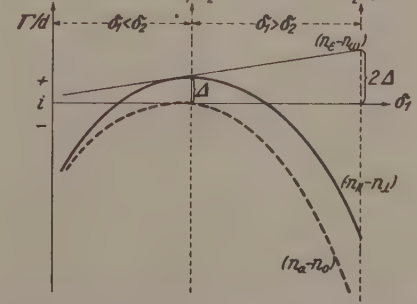


Fig. 3. Schematischer Kurvenverlauf des Zusammenwirkens von positiver Eigendoppelbrechung $(n_\varepsilon - n_\omega)$ und negativer Form- (Schichten-) Doppelbrechung $(n_a - n_o)$ zur Gesamtdoppelbrechung $(n_\parallel - n_\perp)$ bei fortschreitender Verengerung der Lücken des Mischkörpers (δ_1) infolge gesteigerten Plasmorrhysegrades.

[22]) W. J. Schmidt, Verh. Dtsch. Zoolog. Ges. **41**, 303, 363 (1939).

[23]) Vgl. auch O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **84**, 268 (1938).

Tabelle III.
Gesamtdoppelbrechung ($n_{\parallel}-n_{\perp}$) in zunehmendem Grade plasmorrhysierter Chloroplasten.

Imbibitionsmittel Nr.	nD^{20}	$n_{\parallel}-n_{\perp}$	$n_{\parallel}-n_{\perp}$	$n_{\parallel}-n_{\perp}$	$n_{\parallel}-n_{\perp}$
1	1,332	−0,0482 ∓ 0,0006	−0,0232 ∓ 0,0007	−0,0072 ∓ 0,0005	−0,0110 ∓ 0,0006
2	1,347	−0,0211 ∓ 0,0003	−0,0110 ∓ 0,0004	−0,0014 ∓ 0,0002	−0,0038 ∓ 0,0004
3	1,360	−0,0134 ∓ 0,0004	−0,0029 ∓ 0,0003	+0,0029 ± 0,0002	−0,0002 ∓ 0,0003
4	1,380	−0,0014 ∓ 0,0002	+0,0048 ± 0,0004	+0,0078 ± 0,0007	+0,0042 ± 0,0003
5	1,407	+0,0062 ± 0,0002	+0,0099 ± 0,0006	+0,0121 ± 0,0004	+0,0086 ± 0,0005
6	1,428	+0,0110 ± 0,0002	+0,0124 ± 0,0003	+0,0124 ± 0,0005	+0,0111 ± 0,0005
7	1,440	+0,0101 ± 0,0003	+0,0118 ± 0,0006	+0,0119 ± 0,0005	+0,0102 ± 0,0004
8	1,454	+0,0061 ± 0,0004	+0,0091 ± 0,0005	+0,0111 ± 0,0003	+0,0081 ± 0,0006
9	1,480	−0,0052 ∓ 0,0003	+0,0021 ± 0,0002	+0,0062 ± 0,0008	+0,0031 ± 0,0006
10	1,495	−0,0181 ∓ 0,0007	−0,0052 ∓ 0,0003	+0,0024 ± 0,0006	0,0000 ± 0,0009
11	1,510	−0,0299 ∓ 0,0006	−0,0143 ∓ 0,0002	−0,0029 ∓ 0,0005	−0,0054 ∓ 0,0008
12	1,538	—	−0,0408 ∓ 0,0005	−0,0142 ∓ 0,0006	−0,0181 ∓ 0,0007

Die Gültigkeit des angegebenen Schemas des Kurvenverlaufes bleibt freilich nur solange bestehen, wie Desorientierungen der Leptonen des Gefüges ausgeschlossen bleiben, also bei nicht zu hohen Quellungsgraden des Objekts. Die gute Übereinstimmung der experimentell gefundenen mit den theoretisch zu erwartenden Kurven macht aber wahrscheinlich, daß sich bei den in unsern Versuchen vorkommenden Quellungsgraden (vgl. Tab. I) Störungen durch Desorientierungen der Teilchen noch nicht bemerkbar machen.

Kurven über den Einfluß der Lückenverengerung des Mischkörpers auf Gesamt-, Form- und Eigendoppelbrechung hat Schmidt[24]) nur für das Zusammenwirken positiver Form- und positiver Eigendoppelbrechung (etwa einer positiv eigendoppelbrechenden Faser) und für jenes von positiver Form- und negativer Eigendoppelbrechung (beispielsweise einer negativ eigendoppelbrechenden Faser) veröffentlicht; auch sonst ist von mir in der Literatur nirgends ein entsprechendes Schema für das Zusammenwirken negativer Form- und positiver Eigendoppelbrechung bei der Lückenverengerung an einem Schichtenmischkörper, wie er in den Grana der Chloroplasten vorzuliegen scheint (S. 60), gefunden worden.

4. Die Schichtendoppelbrechung (Formdoppelbrechung) n_a-n_o ergibt sich als die Differenz der Gesamtdoppelbrechung $n_{\parallel}-n_{\perp}$ und der Eigendoppelbrechung n_e-n_ω. Je nach dem Grade der Plasmorrhyse (Lückenverengerung des Mischkörpers) erhält man durch Subtrahieren der Eigendoppelbrechung eine etwas anders im Koordinatensystem gelagerte Kurve mit konstant bleibendem Fußpunkte der Kurvenschar (Fig. 4). Die Kurven können sich gemäß den Versuchsbedingungen, bei welchen sie gefunden worden sind, nicht decken; vielmehr müssen sie um so steiler und stärker durchgebogen erscheinen, je mehr sich δ_2 dem Werte 0,5 nähert. Setzen wir einmal für den Entquellungsgrad die Gleichung $\delta_2 = 0$ — obschon

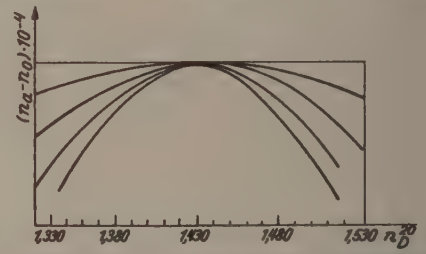


Fig. 4. Kurvenschar der Form- (Schichten-) Doppelbrechung (n_a-n_o) für zunehmende Lückenverengerung des Mischkörpers (Steigerung des Plasmorrhysegrades).

die Chloroplasten theoretisch auch im völlig ungequollenen Zustande Lücken im Gefüge aufweisen könnten —, so läßt sich aus der Kenntnis des Quellungsgrades der Imbibitionsflüssigkeiten (Tabelle I) ein wahrscheinlicher Wert für δ_2 berechnen. Ein sehr instruktives Bild einer solchen Kurvenschar, welche die Abhängigkeit der Stäbchendoppelbrechung von den relativen Volumina δ_1 und δ_2 zeigt, hat bereits Ambronn[25]) entworfen. Eine entsprechende Konstruktion der Kurvenschar für die Schichtendoppelbrechung (Fig. 4) habe ich in der Literatur nicht gefunden. Auch Speich[26]) hat eine ähnliche Konstruktion nur für Stäbchendoppelbrechungskurven gegeben.

Von Platzek[27]) ist — ohne Erklärungsversuch — gefunden worden, daß sich die Kurvenäste einer mit alkoholischer und einer mit nichtalkoholischer Imbibitionsflüssigkeit erhaltenen

[24]) Schmidt, loc. cit. 363, Abb. 42.

[25]) H. Ambronn, Kolloid-Z. 18, 90 (1916); vgl. auch für gedehntes Zelloidin: Ambronn, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1919, 1.

[26]) Speich, l. c. 194.

[27]) P. Platzek, Dissertation (Utrecht 1939).

Kurve, deren Fußpunkte vertikal untereinander verschoben sind, einander nähern. Die Erklärung dafür ergibt sich, wie Speich[28]) bereits richtig erkennt, aus den verschiedenen Quellungsgraden; infolge größeren δ_2-Wertes des mit Alkohol-Imbibition erhaltenen Kurvenastes entstehen der steilere Verlauf desselben und die Annäherung beider Äste. Sicher wirkt aber zugleich auch die ungleiche Differenz des polaren Charakters der Gerüstsubstanzen des Mischkörpers und der benutzten Imbibitionsmittel mit[29]), d. h. die kürzlich experimentell bestätigte Notwendigkeit, für eine bestimmte Versuchsserie immer nur Imbibitionsflüssigkeiten des gleichen Polaritätscharakters zu verwenden, wird hier ebenfalls erneut bekräftigt. Wie damals in Bestätigung der Folgerungen Frey-Wysslings gefunden worden ist, zeigen auch die experimentell ermittelten Schichtdoppelbrechungskurven des untersuchten Objekts ganz oder nahezu symmetrische Lage zur Symmetrieachse der Kurven. Wir folgern daraus die Gültigkeit der von Frey-Wyssling gezogenen Schlüsse über den Einfluß des Polaritätscharakters der imbibierten Körper und der Imbibitionsmittel auf den symmetrischen oder asymmetrischen Kurvenverlauf auch für die hier behandelten Schichten-(Plättchen-)Doppelbrechungskurven.

Zusammenfassung.

Wegen ihrer Größe besonders geeignete, einzeln in der Zelle liegende Chloroplasten von *Anthoceros*-Arten sind zur Bestätigung des auch nach andern optischen Effekten anzunehmenden lamellaren Aufbaues aus Lipoid- und Proteinschichten ihrer Grana zur Ermittlung experimenteller Doppelbrechungskurven benutzt worden.

Wie nach der — praktisch also auch im mikroskopischen Bereich anwendbaren — Mischkörpertheorie O. Wieners zu erwarten ist, hängt die in der Gesamtdoppelbrechung enthaltene Formdoppelbrechung sowohl von der Differenz der Brechungszahlen des Gefüges und der Lücken des Mischkörpers, als auch von ihrem gegenseitigen Volumenverhältnis ab. Das ergibt sich aus dem Kurvenverlauf für frisch isolierte, fixierte und für die in steigendem Grade plasmorrhysierten und ebenfalls fixierten Chloroplasten.

Die negative Formdoppelbrechung wird von schwächerer positiver Eigendoppelbrechung überlagert (Fig. 3), so daß Gelegenheit gegeben ist, die letztere und damit auch die Formdoppelbrechung quantitativ zu bestimmen und ferner einen Wert für das Lichtbrechungsvermögen der Chloroplasten zu ermitteln.

Außerdem werden in Ergänzung zu einer Arbeit von H. Ambronn Kurvenscharen der Formdoppelbrechung bei zunehmender Lückenverengerung des Mischkörpergefüges für den vorliegenden Sonderfall negativer Form- und positiver Eigendoppelbrechung (Fig. 4) mitgeteilt.

Schließlich können die Versuchsergebnisse wie vorhergehende an Retinasehstäbchen (*Rana*) die Auffassung Frey-Wysslings von dem Einfluß des Polaritätscharakters der Imbibitionsflüssigkeiten und der imbibierten Substrate auf den Kurvenverlauf bestätigen.

[28]) Speich, l. c. 195.
[29]) A. Frey-Wyssling, Kolloid-Z. 90, 33 1(940). — H. H. Pfeiffer, Kolloid-Z. 99, 259 (1942).

Aus den Staatl. Forschungsanstalten Insel Riems bei Greifswald (Präsident Prof. Dr. Dr. h. c. O. Waldmann).

Die Wirkungsweise von Virus-Adsorbatimpfstoffen.

Von Gottfried Pyl und K. O. Hobohm. (Eingegangen am 31. März 1943)

Adsorbatimpfstoffe*) sind dadurch charakterisiert, daß in ihnen der wirksame Stoff in adsorbiertem Zustand zur Verwendung kommt. Sie finden bei der Bekämpfung bakterieller und neuerdings auch virusbedingter Krankheiten in großem Ausmaß Verwendung, da sie den früheren Impfstoffen deutlich überlegen sind. So ist es z. B. möglich, mit an Aluminiumhydroxyd adsorbiertem Diphtherietoxoid durch eine geringere Anzahl von Injektionen eine dauerhaftere Immunität zu erzeugen als durch nicht adsorbiertes, während beim Maul- und Klauenseuche[1])-Virus allein durch diesen Kunstgriff erst eine erfolgreiche Seuchenbekämpfung möglich wurde.

Während die gesteigerte Wirksamkeit der Adsorbatimpfstoffe durch die Praxis bewiesen ist, weiß man so gut wie nichts über ihren Wirkungsmechanismus. Ein viel verwendetes Arzneimittel zeigt nun in seiner Zusammensetzung mit den Adsorbatimpfstoffen eine gewisse Ähnlichkeit, das sogenannte Depotinsulin. Über die nach seiner Injektion auftretenden Vorgänge ist man verhältnismäßig gut unterrichtet; nach der Injektion fällt der Blutzucker sehr schnell, er erreicht aber auch bald wieder seine ursprüngliche Höhe, die Wirkung ist also relativ flüchtig. Man versuchte daher, das Insulin in solcher Form zu verabreichen, daß seine Wirkung nach der Injektion gemildert, dafür aber anhaltender würde.

*) *Anmerkung der Schriftleitung: Der Terminus „Adsorbat" gegenüber dem sprachlich richtigeren „Adsorpt" wird auf Wunsch der Autoren beibehalten.*

[1]) Weiterhin für Maul- und Klauenseuche die Abkürzung MKS verwendet.

Das Insulin ist nun bei der Gewebsreaktion leicht löslich, verteilt sich also sofort im Organismus und entfaltet seine Wirkung voll. Man versuchte daher, das Hormon in schwer löslicher Form zu injizieren, so daß nur soviel Insulin in der Zeiteinheit frei wird, wie zur Erreichung der gewünschten Höhe der Blutzuckerkurve erforderlich ist. Dies erreichte man durch geeignete Zusatzstoffe. Als wesentliches Merkmal derartiger Substanzen gilt, daß sie kolloid löslich sind und bei der Wasserstoffionenkonzentration des Gewebes ein elektrokinetisches Potential tragen, das dem des Insulins entgegengesetzt ist. Es entsteht ein schwerlöslicher Insulinkomplex, der nach Applikation in das Subkutangewebe aus dem gesetzten Depot resorbiert werden kann[2]). Man hat dabei mit mehr oder minder Erfolg die verschiedensten Stoffe angewandt, die der oben gemachten Forderung entsprechen, z. B. Protamine und basische Polypeptide, aber auch Abkömmlinge der Chinolin- und Akridinreihe. Die Wirkung des Depotinsulins beruht also einfach auf einer Verlangsamung der Resorptionsgeschwindigkeit.

Wie liegen nun die Verhältnisse bei den Adsorbatimpfstoffen? Es war bekannt, daß man durch geeignete physikalische oder chemische Behandlung z. B. dem Diphtherietoxin seine giftigen oder dem MKS-Virus seine infektiösen Eigenschaften nehmen kann und dann Stoffe erhält, die eine langdauernde Immunität ergeben, wie sie normalerweise nur durch Überstehen der Krankheit erzeugt wird. Während diese Abschwächung beim Diphtherietoxin keine Schwierigkeiten macht, ist dies beim MKS-Virus von schwer kontrollierbaren Faktoren abhängig. Gerade hiervon wird unten die Rede sein.

Wesentlich ist nun der Befund, daß diese abgeschwächten Antigene wesentlich wirksamer werden, wenn man sie als Adsorbate zur Verwendung bringt. Als Adsorbens nimmt man ausschließlich Aluminiumhydroxyd in seinen verschiedenen Modifikationen. Die Wahl gerade dieses Adsorptionsmittels ist darauf zurückzuführen, daß es sich eben als praktisch wirksam erwiesen hat. Das Aluminiumhydroxyd ist ein pharmakologisch indifferenter Stoff von großer Adsorptionskraft. Wohl aus diesem Grunde ist daher beim Diphtherieimpfstoff die Ansicht geäußert worden, daß das Toxoid aus dem Adsorbat über längere Zeit in kleinen Mengen herausgelöst wird und durch diesen schwachen, aber anhaltenden Reiz den geimpften Organismus zur Immunkörperbildung (Antitoxin) anregt. Tatsächlich läßt sich auf diese Weise die verbesserte Wirksamkeit des adsorbierten Toxins am ungezwungensten erklären. Es würde sich hier also ebenso wie beim Insulin um eine Verlangsamung der Resorptionsgeschwindigkeit handeln.

Bei den virusbedingten Krankheiten haben Adsorbatimpfstoffe in großem Maßstabe ausschließlich bei der MKS Verwendung gefunden[3]). Ebenso wie beim Diphtherietoxin sind hier 2 Phasen der Impfstoffbereitung zu unterscheiden, nämlich Adsorption und Vernichtung der Infektiosität. Letztere ist der Überführung des Toxins in das ungiftige Toxoid vergleichbar; es hinterbleibt ein nicht mehr infektiöses Virus, das aber noch antigene Eigenschaften hat, also beim behandelten Organismus eine aktive Immunität hervorzurufen vermag.

Für das Verständnis der weiteren Ausführungen ist es notwendig, prinzipiell zwischen Versuchen am Meerschweinchen und am Großtier, spez. dem Rind, zu unterscheiden. Das Rind ist spontan empfänglich; dies äußert sich charakteristisch z. B. in der Form, daß ein kurzes Zusammensein eines kranken mit einem gesunden Tier zur Übertragung der Krankheit genügt. Beim Meerschweinchen wird dagegen nie der Fall eintreten, daß gesunde Tiere selbst bei tagelangem engstem Zusammensein mit kranken Erscheinungen der MKS zeigen. Meerschweinchen erkranken nur, falls man ihnen das Virus in künstlich geschaffene Infektionspforten massiv einreibt.

Für die aktive Immunisierung ergibt sich hieraus, daß man Meerschweinchen mit Viruspräparaten aktiv schützen kann, in denen nur so wenig infektiöses Virus enthalten ist, daß sie bei der geringen Empfänglichkeit des Versuchstieres eben nicht mehr zur Erkrankung durch Impfung führen. Ein derartiger Impfstoff würde jedoch beim hochempfänglichen Rind die Seuche hervorrufen, da schon Spuren von infektiösem Virus zur Erkrankung führen können, die beim Meerschweinchen noch absolut unschädlich sind.

Eine geeignete Abschwächung des im Vergleich zum Toxin sehr viel labileren Virus bietet außerordentliche Schwierigkeiten. Das Toxin des Diphtheriebazillus läßt sich durch Erwärmen oder durch Formaldehyd in das ungiftige Toxoid überführen; hierauf folgt die Adsorption. Auch in adsorbiertem Zustand gelingt die Entgiftung, wobei sogar weniger an antigenem Vermögen verlorengeht als beim gelösten Toxin.

Bei der MKS ist die Wirkung eines durch Erwärmen abgeschwächten Virus nicht mit Sicherheit erwiesen, dagegen war mit Formalin behandeltes Virus wirksam, wenn auch die Impfstoffe infolge Inkonstanz ihrer Wirkung noch nicht die Forderungen erfüllten, die man für einen praktischen Gebrauch an sie zu stellen hat.

[2]) Lautenschläger, Medizin und Chemie, Abhandlungen aus den medizin.-chemischen Forschungsstätten der I. G. Farbenindustrie, Bd. IV, S. 29.

[3]) Waldmann, Pyl, Hobohm, Möhlmann, Zbl. Bakter. I, Orig. 148, 1 (1941).

Neue Möglichkeiten eröffneten hier die Feststellungen Schmidts[4]), daß an Aluminiumhydroxyd adsorbiertes Virus der experimentellen MKS des Meerschweinchens zur aktiven Immunisierung dieses Versuchstieres geeignet ist.

Wird nicht adsorbiertes Virus in die skarifizierte Haut der Hinterpfoten des Meerschweinchens eingerieben, so ergibt sich ein 100proz. Angehen der Infektion. Subkutane Injektion führt ebenfalls zur Erkrankung, wenn auch nicht mit derselben Regelmäßigkeit. Die von Schmidt hergestellten Virusadsorbate verhalten sich bei kutaner Impfung wie nicht adsorbiertes Virus; subkutan führen sie dagegen fast nie zur Erkrankung, rufen jedoch bei einem hohen Prozentsatz der Tiere eine solide Immunität hervor.

Bei der Nachprüfung dieser Versuche konnten Waldmann und Mitarbeiter die Befunde der dänischen Autoren bestätigen[5]). Wurde das Verfahren jedoch auf das Rind übertragen, so erwiesen sich die Adsorbate auch nach längerer Erwärmung häufig als infektiös. Dieselben Resultate erhielten auch Schmit-Jensen und Mitarbeiter[6]) sowie Toussieng[7]).

Immerhin waren die erzielten Ergebnisse so ermutigend, daß man sich zu einem weiteren planmäßigen Studium des neuen Verfahrens entschloß. Als Arbeitshypothese diente die Voraussetzung, daß eine möglichst vollständige Adsorption auch einen wenig infektiösen Impfstoff liefern würde. Schmidt hatte jedoch schon darauf hingewiesen, daß Adsorbate bei intrakutaner Impfung quantitativ die gleiche Infektiosität zeigen wie das mit Pufferlösung verdünnte Virus; die Adsorption allein ist also nicht maßgebend. Die daraufhin ausgeführten Versuche ergaben dann auch [Enderling[8])], daß die Restlösung nach der Adsorption bei großem Überschuß an Adsorptionsmittel zwar häufiger nicht infektiöser ist als bei geringen Mengen Hydroxyd, daß aber eine 100proz. Adsorption nie mit Sicherheit gewährleistet werden kann. Das Resultat war dasselbe, wenn die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung variiert wurde, denn es war aus früheren Untersuchungen bekannt, daß bei schwach alkalischer Reaktion mehr Virus durch Aluminiumhydroxyd adsorbiert wird als bei neutraler[9]). Diese Befunde waren in Übereinstimmung mit den Adsorptionsgesetzen zu erwarten.

Während man das Diphtherietoxin zunächst in die ungiftige Toxoidform verwandeln und dann adsorbieren kann, ist dieser Weg beim MKS-Virus praktisch nicht gangbar. Seine Überführung in die nicht mehr infektiöse Form durch Chemikalien oder Wärme ohne Adsorption bedingt stets starke Verluste an Antigen, die Ausbeuten sind klein. Hier kam die Beobachtung zu Hilfe [Waldmann und Mitarbeiter, S. Schmidt[10])], daß das Virus als Adsorbat weniger leicht der Zerstörung anheimfällt als in gelöstem Zustand. Man konnte daher hoffen, daß bei der Abschwächung von adsorbiertem Virus durch chemische oder physikalische Mittel die antigene Fähigkeit weniger leicht verlorengehen würde als bei nicht adsorbiertem Virus. Da eine restlose Adsorption nicht möglich ist, zog Waldmann ferner den Schluß, daß man wenigstens möglichst viel Virus adsorbieren, es also bei einem für die Adsorption optimalem p_H an das Aluminiumhydroxyd binden müsse.

Wie sich später zeigte, war hierdurch der erste Schritt zur Lösung des Problems getan; der zweite bestand im Auffinden einer geeigneten Abschwächungsmethode. Wie bereits berichtet, hatte S. Schmidt festgestellt, daß frisch hergestellte Virusadsorbate bei kutaner Impfung quantitativ dieselben krankmachenden Eigenschaften haben wie gelöstes Virus. Schon beim Aufbewahren bei Eisschranktemperaturen (jedoch oberhalb des Gefrierpunktes) nehmen die infektiösen Eigenschaften im Laufe der Zeit mehr und mehr ab, während die immunisierende Kraft erhalten bleibt. Diese Umwandlung läßt sich schneller erreichen, falls man das Adsorbat auf 25—37° erwärmt, jedoch wird dann auch das Antigen geschädigt.

Wird nicht adsorbiertes Virus hingegen durch längeres Stehen bei tiefer Temperatur oder durch Erwärmen apathogen, so ist es in den seltensten Fällen möglich, mit derartigen Präparaten aktiv zu immunisieren. Das adsorbierte Virus ist daher infolge seiner Beständigkeit als Ausgangsmaterial zur Impfstoffbereitung wesentlich geeigneter als das nicht adsorbierte.

Durch Vallée, Carré und Rinjard[11]) war festgestellt, daß mit Formol in geeigneter Weise inaktiviertes Virus gute immunisierende Eigenschaften hat. Diese Beobachtung ist von verschiedenen Seiten bestätigt worden, so daß dem Formol eine spezifisch günstige Wirkung für diesen Zweck zuzusprechen ist. Außerdem hat es den

[4]) Schmidt, Z. Immunitätsforschg. exp. Therap. **92**, 338 (1936).

[5]) Waldmann und Köbe, Berl. tierärztl. Wschr. **1938**, 317.

[6]) Schmit-Jensen und Mitarbeiter, Maanedsskr. f. Dyrläger **48**, 1 (1936).

[7]) E. Toussieng, Bull. off. internat. Epizoot. **13**, 417 (1936).

[8]) Enderling, Naturwissenschaftliche Dissertation (Greifswald 1939).

[9]) G. Pyl, Zbl. Bakter. I. Orig. **121**, 10 (1931).

[10]) Siehe Fußnote 3, 4.

[11]) Vallée, Carré und Rinjard, Bull. Soc. cent. Méd. vét. **1925**, 297; Rev. gén. Méd. vét. **35**, 129 (1926); J. Méd. vét. **72**, 367 (1926).

Vorteil, die Sterilität des Impfstoffes zu gewährleisten. Schon Schmidt hatte gefunden, daß man die Wirkung der nach Vallée hergestellten Impfstoffe verbessern kann, wenn man sie nachträglich an Aluminiumhydroxyd bindet. Aus den oben dargelegten Gründen gingen Waldmann und Köbe jedoch bewußt so vor, daß sie das Virus zuerst adsorbierten und dann erst mit Formol behandelten. Der Erfolg hat ihnen recht gegeben, denn die nach diesem Verfahren in der Zwischenzeit hergestellten Millionen von Litern Impfstoff haben sich stets als unschädlich und wirksam erwiesen.

Kürzlich hat nun W. Langenbeck[12]) die Entstehung des Impfstoffes geschildert[13]), dabei aber die tatsächliche Entwicklung außer acht gelassen. Nach Langenbeck hätte man versucht, die Adsorption dadurch quantitativ zu gestalten, daß man die Löslichkeit des Virus durch Formalin herabsetzte. Solche Versuche sind nie vorgenommen worden. Es wurde auch oben ausgeführt, daß eine absolute Adsorption weder erreichbar noch notwendig ist. Zum Ziele führte nicht eine Verbesserung der Adsorbierbarkeit des Virus durch Formol, sondern nur eine Stabilisierung des Virusmoleküls durch Adsorption mit nachfolgender Abschwächung durch Formaldehyd, das als souveränes Mittel für die Entgiftung von Toxinen und die Abschwächung von Virus auch bei MKS seit Jahren bekannt war.

Wie hat man sich nun bei der MKS-Vakzine die Wirkung des Adsorbates vorzustellen? Verschwindet die Infektiosität bei der Formolbehandlung nur scheinbar, während in Wirklichkeit noch krankmachendes Virus im Adsorbat vorhanden ist und beim langsamen Freiwerden im Organismus zur Bildung der Immunität führt? Diese Möglichkeit wird verneint. Es ist unwahrscheinlich, daß bei der Impfung mit ganz geringen Virusmengen stets das Gleichgewicht zwischen Virulenz des Virus und natürlicher Abwehrkraft des Organismus so gewahrt ist, daß es niemals zu einer Erkrankung kommt[14]). Dies beweist die Tatsache, daß man Millionen von Rindern mit der Vakzine geimpft hat, ohne daß es dabei je zu einer Erkrankung kam. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist daher die Bildung einer nicht mehr infektiösen Form des Virus anzunehmen.

Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß man unwirksam gewordene Impfstoffe in einem speziellen Fall durch Vergrößerung der Oberfläche des Adsorbates wieder wirksam machen kann[15]). Gefroren gewesene Adsorbate zeigen nämlich keine immunisierende Fähigkeit mehr. Das Aluminiumhydroxyd-Gel wird beim Gefrieren dehydratisiert und zu großen kristallähnlichen Gebilden zusammengelagert. Zerteilt man diese gefrorenen Adsorbate jedoch fein genug, so werden sie voll aktiv. Das Adsorbat muß also in einer bestimmten Feinverteilung vorliegen, um seine Wirksamkeit entfalten zu können. Diese Beobachtung spricht dafür, daß bei der MKS-Vakzine ebenso wie beim adsorbierten Toxoid Resorptionserscheinungen mitspielen, wie dies ja auch zu erwarten ist.

Über den Wirkungsmechanismus der Vakzine hat Köbe[16]) kürzlich eine Theorie entwickelt. Er hatte nämlich festgestellt, daß bei der Elektrophorese von gelöstem Virus eine Substanz abgetrennt werden kann, die, ohne selbst infektiös zu sein, die Virulenz des Erregers steigert. Dieselbe Eigenschaft hat das Blut von mit Adsorbatvakzine immunisierten Meerschweinchen. Köbe schließt hieraus, daß beide Substanzen identisch sind. In Analogie zu der Vielzahl der z. B. in der Fermentchemie bekannten aktivierenden Stoffe für ein Enzym, ist dies mit Vorbehalt aufzunehmen. Für die Annahme spricht jedoch die Tatsache, daß in beiden Fällen die Steigerung der Virulenz eine typenspezifische[17]) ist. Da die aktive Immunisierung mit Virusadsorbaten nun ebenfalls typenspezifisch ist, nimmt Köbe an, daß das Virus aus 2 Komponenten besteht. Eine von ihnen soll allen Typen gemeinsam und für das Krankheitsbild verantwortlich sein, während die zweite die für die Immunitätsbildung wichtige typenspezifische Gruppe darstellt und sich äußerlich durch ihre infektiositätssteigernde Eigenschaft dokumentiert. Wenn er es auch nicht direkt ausspricht, macht Köbe dabei die Annahme, daß das Virus nur dann infektiös ist, wenn beide Komponenten zusammen vorhanden sind. Man erkennt ähnliche Anschauungen, wie sie uns bei den Fermenten seit längerer Zeit als Agon und Pheron, Wirkgruppe und Träger, geläufig sind. Diese Auffassung erklärt auf die einfachste Weise die Existenz der drei immunologisch verschiedenen Typen, sie ist jedoch bisher noch nicht genügend experimentell gestützt.

Aus dem bisher vorliegenden experimentellen Material kann man lediglich schließen, daß die verbesserte Wirkung von adsorbiertem und abgeschwächtem MKS-Virus gegenüber dem nicht adsorbierten ebenso wie beim Toxoid auf einer

[12]) Prof. W. Langenbeck war zur Zeit dieser Versuche als chemischer Berater des Instituts tätig.
[13]) Kolloid-Z. **101**, 313 (1942).
[14]) K. Köbe, Dtsch. tierärztl. Wschr. **1941**, 35.
[15]) G. Pyl, K. O. Hobohm und K. Holz, Z. Immunitätsforschg. exp. Therap. **102**, 45 (1942).
[16]) Siehe Fußnote 11.
[17]) Man kennt bei der MKS drei Typen des Erregers, die genau das gleiche klinische Bild ergeben, ohne gegeneinander zu immunisieren.

Verlangsamung der Resorptionsgeschwindigkeit beruht. Daß eine gewisse Resorptionsgeschwindigkeit notwendig ist, ergibt sich daraus, daß man durch Gefrieren inaktiv gewordene Impfstoffe durch Feinverteilung, also Überführung in eine leichter resorbierbare Form wieder wirksam machen kann. In Analogie zum Depotinsulin ist anzunehmen, daß das langdauernd in kleiner Menge in den Organismus gelangende Antigen überwiegend zur Immunkörperbildung dient, während dieselbe Gesamtmenge in gelöster Form zu einem beträchtlichen Prozentsatz abgebaut wird, ohne vorher zur Wirkung zu kommen.

Die Adsorbatimpfstoffe stellen auf dem in vielen Fällen schwierigen Gebiet der aktiven Immunisierung gegen Viruskrankheiten einen entscheidenden Fortschritt dar. Es ist zu erwarten, daß diese Methode außer bei der MKS auch bei anderen Viruskrankheiten Eingang finden und von Erfolg sein wird.

Zusammenfassung.

Die Wirkungsweise des Adsorbatimpfstoffes gegen MKS wird mit der des adsorbierten Diphtherietoxoids verglichen und auf verlangsamte Resorption zurückgeführt. Beim MKS-Virus spielt außerdem die Stabilisierung durch Adsorption vor der Abschwächung eine wesentliche Rolle.

Aus der Abteilung für anorganische, physikalische und katalytische Chemie des Instituts für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos", Piräus (Griechenland).

Kinetik der Umfällung.

Von Georg-Maria Schwab und Elly Schwab-Agallidis (Athen, Griechenland).

(Eingegangen am 27. April 1943)

Einleitung.

Auflösungs-, Ausfällungs- und Anlaufgeschwindigkeiten sind in großer Zahl eingehend untersucht und die ihr kinetisches Verhalten beherrschenden Einflüsse klargestellt worden. Ein Vorgang, für den das nicht in gleichem Maße gilt, wohl weil er zusammengesetzter Natur ist, ist die Umfällung, das soll heißen die Umbildung eines Niederschlages in einen andern mit einem gleichen Ion nach dem Schema

$$MeX + Y' = MeY + X'.$$

Wir wurden auf solche Vorgänge aufmerksam bei röntgenographischen Studien über die gegenseitigen Übergänge der Silberhalogenide (1, 2, 3), die, wie loc. cit. festgestellt, zwar über die Lösungsphase, aber in Form isomorphen oder doch orientierten Anlaufs erfolgen. Das hat zur Folge, daß die Reaktionen, wie wir auch stets beobachteten, bei Bruchteilen des stöchiometrischen Umsatzes infolge Bedeckung der Oberfläche zum Stillstand kommen. Für die Untersuchung der Elementarvorgänge sind solche topochemisch gehemmten Reaktionen natürlich wenig geeignet, und es sollte daher ein Beispiel herangezogen werden, wo möglichst keine Isomorphie- oder Orientierungsbeziehungen vorliegen, um die sonstigen Bedingungen reiner studieren zu können. Die von uns gewählte Reaktion ist:

$$PbCrO_4 + SO_4'' \rightleftarrows PbSO_4 + CrO_4''.$$

Die beiden festen Phasen sind nicht isomorph; Bleichromat ist monoklin und Bleisulfat ist rhombisch und kristallisiert im Baryttypus (4). Es ist daher zunächst auch keine orientierte Abscheidung aufeinander zu erwarten. Mikroskopische Beobachtungen zeigten uns, daß die neue Phase zum Teil trotzdem als Pseudomorphose nach der alten, zum andern Teil aber in ganz neuen, eigenen Kristallaggregaten entsteht*). Kinetische Beobachtungen sollten nun einen Einblick in die Elementarvorgänge vermitteln.

Wir haben unter Vernachlässigung der Gasphase ein System von 4 Komponenten in 3 Phasen, also ein divariantes System vor uns; d. h. nach Verfügung über die Temperatur und die Konzentration des einen Lösungspartners ist die Konzentration des anderen, bei welcher beide feste Phasen koexistieren können, eine ganz bestimmte. Zahlenmäßig festgelegt wird das Konzentrationsverhältnis in der Lösung durch das Massenwirkungsgesetz: Bezeichnen wir das Löslichkeitsprodukt des Bleichromats mit L, das des Bleisulfats mit L_1, so gilt für die Koexistenz:

$$[Pb^{\cdot\cdot}] = \frac{L}{[CrO_4'']} = \frac{L_1}{[SO_4'']} \quad \text{oder} \quad \frac{[SO_4'']}{[CrO_4'']} = L_1/L.$$

Es beträgt (5) $L = 1{,}8 \cdot 10^{-14}$ und $L_1 = 1 \cdot 10^{-8}$. Hiernach würde der Übergang von Bleichromat in -sulfat stattfinden, wenn

$$\frac{[SO_4'']}{[CrO_4'']} > 6 \cdot 10^6$$

ist, und der umgekehrte Übergang, wenn jenes

*) Anmerkung bei der Korrektur: Dies bestätigt sich auch durch röntgenographische Untersuchungen an natürlichen Einkristallen von Blei-Chromat (Crocoit aus Beresowsk im Ural, den wir der Freundlichkeit von Herrn Prof. Doanidis vom Mineralog. Institut der Techn. Hochschule Athen verdanken): In Schwefelsäure überziehen sie sich pseudomorphotisch mit unorientiertem, kristallisiertem Bleisulfat. Dessen Rückverwandlung in Chromat gelingt in neutraler Chromatlösung nicht, in alkalisierter entsteht eine Pseudomorphose aus röntgenamorphem Chromrot.

Verhältnis kleiner als dieser Wert ist. Was zunächst den Übergang von Bleisulfat in -chromat betrifft, so geht dieser wegen der Gleichgewichte

$$CrO_4'' + H^+ \rightleftarrows HCrO_4'$$

und

$$HCrO_4' + H^+ \rightleftarrows H_2CrO_4$$

nur vor sich, wenn durch Zusatz von Alkali für eine hinreichende Konzentration an CrO_4'' gesorgt wird. Unter diesen Verhältnissen entsteht aber zu leicht das rote basische Bleichromat (Chromrot) $PbO \cdot PbCrO_4$. Es ist deshalb ratsamer, den Übergang in der umgekehrten Richtung, also vom Bleichromat zum -sulfat, zu untersuchen. Dieser wieder würde schon bei sehr kleinen Umsätzen zum Stillstand kommen, wenn man nicht das in der Lösung sich anhäufende CrO_4'' abfinge. Das geschieht durch Ansäuern, d. h. im Sinne des oben angeschriebenen Bichromat—Chromsäure-Gleichgewichts durch Bildung von $HCrO_4'$ und H_2CrO_4. Wir haben also zunächst untersucht, von welchen Säuregraden ab sich die Reaktion in der gewünschten Richtung vollzieht.

Es zeigte sich, daß eine Bleinitratlösung aus Gemischen von Natriumsulfat und Kaliumchromat in ganz schwach alkalischer Lösung Bleichromat, in neutraler aber bereits Bleisulfat fällt. Der wechselseitige Übergang fertig vorgebildeter Niederschläge beim Einbringen in die Mischlösungen zeigt demgegenüber ein totes Intervall um den Neutralpunkt herum, indem die Chromatbildung aus Sulfat wieder erst bei schwachem Alaklizusatz, die Sulfatbildung aus Chromat aber ihrerseits auch erst bei schwachem Säurezusatz merkliche Geschwindigkeit erreicht. Das Gebiet, in dem die kinetischen Messungen anzustellen sind, ist demnach das der merklich sauren Reaktion.

Theoretische Vorbemerkungen.

Wie jede heterogene Reaktion, so wird auch die vorliegende aus einer Folge von Teilvorgängen („Urreaktionen") bestehen, und die Aufgabe ist, deren Zusammenspiel und die Natur der geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge zu ermitteln. Als Primärvorgang wird man den Übergang des Bleichromats in gelöste Ionen erwarten dürfen:

$$PbCrO_4 \rightarrow Pb^{\cdot\cdot} + CrO_4''. \qquad [1]$$

Der Vorgang ist, wie wir sahen, reversibel, so daß auch zu berücksichtigen ist:

$$Pb^{\cdot\cdot} + CrO_4'' \rightarrow PbCrO_4. \qquad [-1]$$

Die gelösten Bleiionen treten dann mit den in der Lösung vorgegebenen Sulfationen zu Bleisulfat zusammen:

$$Pb^{\cdot\cdot} + SO_4'' \rightarrow PbSO_4. \qquad [2]$$

Wir dürfen annehmen, daß wir uns im sauren Gebiet soweit vom Gleichgewicht entfernt befinden, daß die Umkehrung von [2] keine Rolle spielt.

Wir wenden nun die bekannten Methoden der chemischen Kinetik an, indem wir annehmen, daß für die gelösten Bleiionen das Bodensteinsche Stationaritätsprinzip gleicher Bildungs- und Aufbrauchsgeschwindigkeit gilt, und daß weiterhin zunächst für alle Reaktionen einfach das kinetische Konzentrations-Massenwirkungsgesetz anzusetzen sei. Dann erhalten wir für die Bruttogeschwindigkeit den Ausdruck:

$$\frac{d\,PbSO_4}{dt} = \frac{k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [SO_4'']}{[CrO_4''] + \frac{k_2}{k_{-1}} \cdot [SO_4'']}, \qquad [I]$$

wo für k_1/k_{-1} auch L gesetzt werden kann.

In diesem Ausdruck ist $[CrO_4'']$ die Konzentration der doppelt geladenen Chromationen, die jedoch erst noch wegen des Chromat—Bichromat-Gleichgewichts durch die allein meßbare analytische Gesamt-Chromatkonzentration (CrO_4'') ersetzt werden muß. Wir bezeichnen hier und im folgenden stets wahre Konzentrationen durch eckige, analytische bzw. eingesetzte Gesamtkonzentrationen durch runde Klammern.

Zunächst gilt wegen

$$CrO_4'' + H^+ \rightleftarrows HCrO_4' \qquad [3a]$$

$$[CrO_4''] = K_2 \cdot \frac{[HCrO_4']}{[H^+]} \qquad [II a]$$

mit $K_2 = 3{,}2 \cdot 10^{-7}$ (6). Wegen dieses kleinen Wertes bildet das CrO_4''-Ion bei allen Wasserstoffionenkonzentrationen des sauren Gebietes nur einen verschwindenden Bruchteil des Gesamtchroms. — Andererseits gilt wegen

$$HCrO_4' + H^+ \rightleftarrows H_2CrO_4: \qquad [3b]$$

$$\frac{[HCrO_4']}{[H_2CrO_4]} = \frac{K_1}{[H^+]} \qquad [II b]$$

mit $K_1 = 0{,}18 \pm 0{,}04$ (6). Wegen dieses mittelgroßen Wertes verteilt sich bei den uns interessierenden Wasserstoffionenkonzentrationen das Gesamtchrom in kommensurabler Weise auf $HCrO_4'$ und H_2CrO_4. Man berechnet für α, den Anteil des $HCrO_4'$ am Gesamtchrom:

$[H^+]$	0,1	0,2	0,3	0,7	1,0	1,4
α	0,64	0,47	0,37	0,21	0,15	0,11$_5$

Als gute Näherungsformel zur Vermeidung mehrgliedriger Ausdrücke zweiter Ordnung können wir in diesem Bereich verwenden:

$$\alpha = \frac{[HCrO_4']}{(CrO_4'')} = \frac{0{,}16}{[H^+]^{0{,}65}}. \qquad [II c]$$

Durch Kombination mit [IIa] erhalten wir so:

$$[CrO_4''] = \frac{0{,}16\,K_2}{[H^+]^{1{,}65}}(CrO_4'') = \frac{5 \cdot 10^{-8}}{[H^+]^{1{,}65}}(CrO_4'') =$$

$$= \frac{K_3}{[H^+]^{1{,}65}}(CrO_4''), \qquad [III]$$

wo, wie man sieht, bis auf eine kleine, durch die Näherungsformel bedingte Korrektur, $K_3 = K_1 K_2$ ist.

(Es sei bemerkt, daß das Dichromat-Gleichgewicht

$$2\,HCrO_4' \rightleftarrows Cr_2O_7'' + H_2O \qquad [3c]$$

wegen

$$\frac{[HCrO_4']^2}{[Cr_2O_7'']} = K_0 = 0{,}023 \qquad [IId]$$

bei den in unseren Versuchen vorliegenden geringen Gesamtchromkonzentrationen zwischen 10^{-6} und 10^{-2} nicht ins Gewicht fällt; bei $(CrO_4'') = 10^{-3}$ sind 94 Proz., bei 10^{-2}, was wir nie erreichen, immer noch 75 Proz. des Chromats Einzelionen bzw. -molekeln. Eine experimentelle Rechtfertigung der Vernachlässigung von [3c] werden wir später (S. 74) kennenlernen.)

Setzen wir nun [III] in [I] ein, so erhalten wir:

$$\frac{d\,PbSO_4}{dt} = \frac{d\,(CrO_4'')}{dt} = \frac{\frac{k_2 L}{K_3}\,[H^\cdot]^{1{,}65}\,[SO_4'']}{(CrO_4'') + \frac{k_2}{k_{-1} K_3}\,[H^\cdot]^{1{,}65}\,[SO_4'']}. \qquad [IV]$$

Aus [IV] folgen nun zwei Grenzfälle, je nachdem, ob die gelösten Bleiionen als vant'Hoffscher oder als Arrheniusscher Zwischenkörper auftreten, d. h. ob die Auflösung des Bleichromats oder aber die Ausfällung des Bleisulfats der langsamere und damit geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Im ersten Falle folgt:

$$\frac{d\,(CrO_4'')}{dt} = k_1 \qquad [V]$$

und im zweiten Falle:

$$\frac{d\,(CrO_4'')}{dt} = \frac{k_2 L}{K_3}\,\frac{[H^\cdot]^{1{,}65}\,[SO_4]}{(CrO_4'')}. \qquad [VI]$$

Aufgabe der kinetischen Messungen ist in erster Linie, zu entscheiden, welcher von beiden Ausdrücken, d. h., welche von beiden Voraussetzungen die Beobachtungen wiedergibt.

Zum Ausdruck [VI] im besonderen ist noch zu bemerken, daß er ja andererseits gleich $k_2[Pb^{\cdot\cdot}][SO_4'']$ ist, und daß somit, wie auch leicht direkt abzuleiten wäre,

$$[Pb^{\cdot\cdot}] = \frac{L}{K_3}\cdot\frac{[H^\cdot]^{1{,}65}}{(CrO_4'')} \qquad [VII]$$

die Gleichgewichtskonzentration von Bleichromat in saurer Lösung darstellt. Diese Beziehung ist unabhängig von den kinetischen Messungen experimentell prüfbar; lösen wir insbesondere Bleichromat in chromatfreier Salpetersäure, so daß $[Pb^{\cdot\cdot}] = (CrO_4'')$ wird, so wird die Löslichkeit:

$$[Pb^{\cdot\cdot}] = \sqrt{\frac{L}{K_3}}\cdot[H^\cdot]^{0{,}83}. \qquad [VIII]$$

Berechnung der Versuchsansätze.

Die wesentlichen Variablen, von denen die Geschwindigkeit abhängt, sind nach den vorstehenden Überlegungen $[H^\cdot]$ und $[SO_4'']$. Beide sind aber nicht direkt meßbar, sondern müssen über das Bisulfat-Gleichgewicht

$$SO_4'' + H^\cdot \rightleftarrows HSO_4' \qquad [4]$$

aus den angesetzten Säure- und Sulfatkonzentrationen $(H^\cdot)$ und (SO_4'') berechnet werden. Aus den drei Gleichungen:

$$[SO_4'']\cdot[H^\cdot] = K_4[HSO_4'], \qquad [IX]$$

$$[H^\cdot] + [HSO_4'] = (H^\cdot) \qquad [X]$$

und

$$[SO_4''] + [HSO_4'] = (SO_4'') \qquad [XI]$$

erhält man für die wahre Sulfat-Konzentration $[SO_4'']$ die Gleichung:

$$[SO_4''] = \frac{(SO_4'') - (H^\cdot) - K_4}{2} + \sqrt{\left(\frac{(SO_4'') - (H^\cdot) - K_4}{2}\right)^2 + K_4\,(SO_4'')} \qquad [XII]$$

und daraus mit [X] und [XI] die Wasserstoffionenkonzentration

$$[H^\cdot] = [SO_4''] - (SO_4'') + (H^\cdot). \qquad [XIII]$$

Der Ausdruck [XII] läßt sich noch vereinfachen:

1. Für $K_4 \ll \left|(SO_4'') - (H^\cdot)\right|$, d. h. merkliche Überschüsse von Säure oder Sulfat, wird

$$[SO_4''] = \frac{(SO_4'') - (H^\cdot)}{2} + \sqrt{\left(\frac{(SO_4'') - (H^\cdot)}{2}\right)^2 + K_4\,(SO_4'')}. \qquad [XIIa]$$

2. Wenn ferner $K_4(SO_4'') \ll \left|\frac{(SO_4'') - (H^\cdot)}{2}\right|^2$ ist, so wird:

$$[SO_4''] = -\frac{K_4\,(SO_4'')}{(SO_4'') - (H^\cdot)} \qquad [XIIb]$$

für $(H^\cdot)$-Überschuß

und

$$[SO_4''] = \frac{1 + K_4\,(SO_4'')}{(SO_4'') - (H^\cdot)} \qquad [XIIc]$$

für (SO_4'')-Überschuß.

Für K_4 verwenden wir den Wert 0,02, der nach den zahlreichen Literaturangaben (7) der wahrscheinlichste Wert für die formale Dissoziationskonstante bei Zimmertemperatur zu sein scheint. Wir rechnen also hier wie durchgehend mit Konzentrationen statt mit Aktivitäten, weil die dadurch hervorgebrachten Fehler für unsere mehr orientierende Fragestellung ohne grundsätzliche Bedeutung sind (s. S. 70). Auch ein etwaiger Fehler in K_4 von 50 Proz. des eigenen Wertes beeinflußt die wirklichen $[SO_4'']$ und $[H^\cdot]$ bei großen Konzentrationsunterschieden beider Ionenarten kaum und auch bei kommensurablen Konzentrationen nicht in entscheidender Weise.

Versuchsmethodik.

7 cm³ einer Lösung der beabsichtigten Zusammensetzung werden in ein Handzentrifugenglas von 10 cm³ gegeben und zur Zeit $t = 0$ die vorher eingewogene Menge von 20 mg Bleichromat eigener Fällung aus einem für die ganze Untersuchung einheitlich festgehaltenen Vorrat hineingeschüttet. Die Schüttverluste sowohl wie die Unterschiede der einzelnen Einwaagen waren so gering, daß die Versuche ohne Umrechnung vergleichbar sind. Dann wird das Glas mit einem gut passenden Gummistopfen verschlossen und sofort auf eine Umwälzmaschine gebracht, die bis zu vier derartige Ansätze mit 15 Touren/min um eine Querachse dreht. Nach der vorgesehenen Versuchszeit werden die Gläser sofort auf der Handzentrifuge 1 min zentrifugiert, aus der klaren Lösung je 5 cm³ abpipettiert und mit je 1 cm³ filtrierter Natronlauge von 35° Bé versetzt, um das gesamte Chromat in CrO_4'' überzuführen.

Dies ist nötig, weil zur Messung der Chromatkonzentration und damit des erfolgten Umsatzes die Lichtabsorption benutzt wird, die das Vorliegen des zu bestimmenden Stoffes in einheitlicher Form voraussetzt. Wir messen die Konzentration der Lösung in 1 cm Schichtdicke mit dem Pulfrich-Stufen-Photometer bei den Wellenlängen 434 mμ und 463 mμ. Die Eichung erfolgte mit alkalischen Lösungen eingewogenen Kaliumbichromats. Wir fanden eine geringe Abweichung vom Beerschen Gesetz in Richtung zu geringer Absorption der konzentrierteren Lösungen, stützten uns jedoch stets auf interpolierte Werte der Eichkurven selbst, so daß dies hier ohne Belang ist. Die Konzentrationsangaben bei beiden Wellenlängen stimmen immer so gut überein, daß die analytischen Fehler gegenüber der natürlichen Schwankung der kinetischen Daten nicht ins Gewicht fallen.

Grundlage der Versuchstechnik ist, die eingewogene Menge Bleichromat so gering zu halten, daß sie die vorher eingestellten Konzentrationen (H^+) und (SO_4'') in der Lösung auch bei völliger Abreaktion nicht merklich verändert; die 20 mg ergeben bei völliger Auflösung in den 7 cm³ Reaktionsmischung erst eine Konzentration von $9 \cdot 10^{-3}$ m gegenüber mindestens 0,1 n eingesetzten (H^+) oder (SO_4''). Wir können daher die gemessenen Geschwindigkeiten immer auf die anfänglichen Konzentrationen beziehen, außer natürlich hinsichtlich der (CrO_4'')-Abhängigkeit.

Auf Temperaturkonstanz wurde, wieder des orientierenden Charakters der Messungen wegen, kein besonderer Wert gelegt, doch traten keine erheblichen Änderungen der Zimmertemperatur auf.

Ergebnisse.

1. Abhängigkeit von $[SO_4'']$ und $[H^+]$.

Die Ergebnisse der Messungen, in denen Bleichromat mit Schwefelsäure bzw. Mischungen von Schwefelsäure und Natriumsulfat behandelt wurde, sind in Tabelle I zusammengestellt. Die ersten beiden Spalten nach der Versuchsnummer enthalten die wirklichen Konzentrationen von Sulfat- und Wasserstoffionen, die nächsten beiden Spalten die eingesetzten Konzentrationen, aus denen sie erhalten wurden, die sechste Spalte die Schüttelzeit t, die siebente Spalte die nach dieser gefundene Chromatkonzentration (CrO_4'') in der Lösung, die nächstfolgende die Reaktionsgeschwindigkeit, berechnet als Quotient der beiden vorhergehenden Spalten, und die letzte Mittelwerte zusammengehöriger Versuchsgruppen.

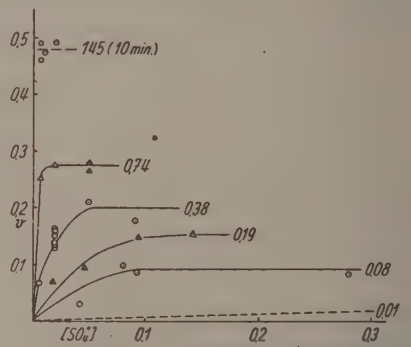


Fig. 1. Abhängigkeit der Umfällungsgeschwindigkeit von der Sulfatkonzentration bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen.

Ein Teil der Ergebnisse ist außerdem in Fig. 1 graphisch dargestellt, in der die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der $[SO_4'']$ für verschiedene $[H^+]$ aufgetragen ist.

Man sieht, daß bei kleinen $[SO_4'']$ die Reaktionsgeschwindigkeit mit der $[SO_4'']$ ansteigt wie in unserer schematischen Gleichung [VI], daß sie aber dann einen Grenzwert erreicht. Dieser wird bei um so kleineren $[SO_4'']$ erreicht, je höher $[H^+]$ ist, so daß bei $[H^+] = 0{,}7$ überhaupt keine $[SO_4'']$-Abhängigkeit mehr beobachtbar ist. Der Grenzwert seinerseits nimmt mit steigender Wasserstoffionenkonzentration ständig zu, und zwar, wie man sich leicht überzeugt, etwa mit $[H^+]^{0{,}7}$.

2. Abhängigkeit von (CrO_4'').

Daraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl von $[H^+]$ als auch von $[SO_4'']$ abhängt, glauben wir schließen zu dürfen, daß jedenfalls nicht die Auflösung des Bleichromats der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist, denn diese sollte nach Gleichung [V] von der Zusammensetzung der Lösung unabhängig sein. Daß

Tabelle I.

Versuch-Nr.	[H·]	[SO_4'']	(H·)	(SO_4'')	t min	(CrO_4'') mmol.	v mmol/min	v Mittel
91	0,01	0,7	0,38	1,07	7	0,31	0,044	0,035
					14	0,42	0,03	
					21	0,66	0,031	
92	0,01	0,3	$0,157_5$	$0,447_5$	21	0,40	0,019	0,025
					21	0,68	0,032	
					21	0,50	0,024	
87	0,026	0,543	0,730	1,247	8	0,48	0,06	0,063
					13	0,80	$0,061_5$	
					26	1,80	0,069	
88	0,081	0,28	1,30	1,50	5	0,42	0,084	0,084
					10	0,90	0,09	
					15	1,17	0,078	
89	0,081	0,091	0,45	0,46	13	1,12	0,086	0,088
					19	1,78	0,094	
					27	2,46	0,085	
83	0,08	0,08	0,40	0,40	10	0,99	0,099	0,099
90	0,083	0,0434	0,225	0,265	10	0,265	$0,026_5$	0,031
					20	0,69	$0,034_5$	
					30	0,95	$0,031_7$	
94	$0,191_7$	$0,171_7$	1,55	1,50	5	0,70	0,14	0,154
					10	1,48	0,148	
					15	2,59	0,173	
95	$0,193_6$	$0,093_6$	1,10	1,0	5	0,65	0,13	0,148
					10	1,43	0,143	
					15,5	2,66	0,171	
96	$0,196_3$	$0,046_3$	0,65	0,5	10,3	0,92	0,09	0,092
					15,3	1,45	0,095	
					21,3	1,93	0,091	
97	0,193	0,019	0,379	0,205	12	0,84	0,07	0,068
					17	1,20	0,07	
					25	1,60	0,064	
99	0,579	0,09	2,049	1,76	4	0,65	0,162	0,177
					7	1,22	0,174	
					11	2,16	0,196	
98	0,379	0,05	1,326	1,00	5	0,845	0,169	0,21
					10	2,275	0,228	
					15	3,50	0,233	
2	0,379	0,019	0,715	0,36	6	0,80	0,133	0,138
					11	1,50	0,136	
					16	2,40	0,15	
					21	2,85	0,135	
3					6	0,80	0,133	0,133
					11	1,30	0,118	
					16	2,25	0,141	
					20,5	2,90	0,141	
4					6	0,50	0,083	0,128
					16	2,75	0,173	
16d					6,3	0,95	0,15	0,15
38					10,2	1,30	0,127	0,158
					21	4,00	0,189	
39					11,3	1,80	0,159	0,159
76a					6 3	0,90	0,143	0,162
					15,5	2,80	0,181	

Tabelle I (Fortsetzung).

Versuch-Nr.	$[H^+]$	$[SO_4'']$	(H^+)	(SO_4'')	t min	(CrO_4'') mmol.	v mmol/min	v Mittel
100	0,379	0,006	0,485	0,112	10	0,535	0,053	
					17	1,37	0,081	0,063
					25	1,37	0,055	
102	0,739	0,053	2,606	1,92	4	0,82	0,205	
					7	2,07	0,29	0,265
					10	3,00	0,30	
6	0,739	0,019	1,43	0,715	4,5	1,05	0,234	
					7,5	2,45	0,327	0,276
					12,5	3,35	0,268	
114					6,5	1,82	0,28	0,28
115					4	0,87	0,21	0,21
101	0,739	0,006	0,953	0,22	5	0,935	0,187	
					10	2,74	0,274	0,253
					15	4,45	0,297	
14	1,459	0,019	2,86	1,43	6,6	3,9	0,59	0,48
					13,5	5,1	0,38	
71	1,459	0,01	2,145	0,715	10,3	4,9	0,475	0,475
78	1,43	0,006	1,86	0,43	5,3	2,52	0,48	0.47
					10,3	4,82	0,46	
79					10,3	5,02	0,49	0,49
81					10,5	3,9	0,37	0,37
113					2	0,675	0,37	0,37
77b	1,62	0,019	2,28	1,14	4	1,5	0,375	
					3	1,1	0,37	0,43
					5	2,5	0,5	

andererseits die Abhängigkeit sowohl von $[H^+]$ als auch von $[SO_4'']$ nicht genau die durch Gleichung [VI] geforderte Form aufweist, kann leicht so verstanden werden, daß die der Ableitung von [VI] zugrundegelegte einfache Massenwirkung für die heterogene Sulfatausscheidung nicht zutrifft.

Unabhängig davon bleibt aber die andere Aussage der Gleichung [VI], daß die Reaktion durch das in der Lösung vorhandene (gebildete oder vorgelegte) Chromat bzw. Bichromat bzw. Chromsäure gehemmt werden muß. Denn diese Hemmung folgt ja einfach aus der Vorstellung des vorgelagerten und eingestellten Lösungsgleichgewichts des Bleichromats.

Die einfachste Prüfung dieser Frage wäre die Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Umsetzung im Gegensatz zu den bisherigen Messungen, in denen nur Anfangsgeschwindigkeiten verwendet wurden. Da sich während der Reaktion die dem in Sulfat verwandelten Bleichromat entsprechende Chromatmenge in der Lösung anreichert, müßte nach [VI] die Reaktionsgeschwindigkeit ständig fallen. Es gibt aber verschiedene Umstände, die diese Beobachtungsweise erschweren. Einer davon ist die sehr ungleichmäßige Verteilung der festen Phase in der flüssigen, besonders wenn die erstere nur noch aus sehr kleinen Teilchen besteht. Eine andere Schwierigkeit ist die, daß möglicherweise die letzten Anteile des Bleichromats sehr reaktionsträge sind, wodurch schließlich die Auflösung geschwindigkeitsbestimmend wird und der Umsatz ganz zum Stehen kommt. Tatsächlich beobachteten wir an einem Bleichromat, das vorher geschmolzen und dann verrieben war, daß es zu Anfang mit ganz normaler Geschwindigkeit mit Schwefelsäure reagierte, nach 15 Proz. Umsatz aber überhaupt nicht mehr. Erst durch neuerliches Verreiben konnte wieder eine gewisse Umsetzung erzielt werden.

Zuverlässiger ist infolgedessen die Beobachtung von Anfangsgeschwindigkeiten bei verschiedenem Chromatzusatz. Solche Versuche sind in der Tabelle II zusammengestellt. Sie enthält die wahren $[H^+]$ und $[SO_4'']$, die anfängliche und schließliche Chromatkonzentration (CrO_4''), deren Differenz, also den Umsatz, die Schüttelzeit, die als Quotient der beiden letzten berechnete Reaktionsgeschwindigkeit, die zugehörige mittlere Chromatkonzentration und endlich deren Produkt mit der Geschwindigkeit, das nach [VI] konstant sein sollte, sowie endlich den Mittelwert dieser Konstante für übereinstimmende $[H^+]$ und $[SO_4'']$.

Tabelle II.

Versuch-Nr.	$[H^+]$	$[SO_4'']$	(CrO_4'') Anfang mmol.	(CrO_4'') Ende mmol.	Umsatz mmol.	t min	$\frac{v}{\text{mmol}}{\text{min}}$	$(CrO_4'')_m$ Mittel	$v(CrO_4'')_m$	$v(CrO_4'')_m$ Mittel
—	0,379	0;019	0,0	2,0	2,0	12	0,167	1,0	0,167	
45_3			1,8	2,6	0,8	12,5	0,064	2,2	0,141	
44			2,0	3,0	1,0	10	0,10	2,5	0,25	0,16
46			2,8	3,2	0,4	12	0,033	3,0	0,10	
51_1			4,1	5,0	0,9	32	0,028	4,6	0,13	
—	0,739	0,019	0,0	1,8	1,8	6	0,30	0,9	0,27	
50			4,1	4,9	0,8	6	$0,13_3$	4,5	0,60	0,41
51_2			8,5	10,2	0,7	16,5	0,042	8,9	0,37	
—	1,46	0,019	0,0	2,5	2,5	3,8	0,66	1,25	$0,82_5$	
50			4,1	6,5	2,4	5	0,48	5,3	2,54	2,4
48			8,5	10,0	1,5	5	0,30	9,2	2,76	
52			16,8	20,6	3,8	20,5	$0,18_5$	18,7	3,46	

Man sieht, daß tatsächlich eine eindeutige und systematische Hemmung durch das vorgelegte Chromat hervorgebracht wird. Grob betrachtet (abgesehen vielleicht von der höchsten $[H^+]$) ist diese auch tatsächlich von der Form der Gleichung [VI].

Diese Chromathemmung muß natürlich auch die über die $[H^+]$-Abhängigkeit angestellten Versuche der Tabelle I beeinflussen; bei hohen Wasserstoffionenkonzentrationen, d. h. großen Umsätzen und damit großen $(CrO_4'')_m$, müssen dort zu geringe Geschwindigkeiten auftreten. Wenn auch eine Berücksichtigung dieses Umstandes beim Zeitverlauf aus den angeführten sekundären Gründen nicht zum Ziele führt, so muß doch jedenfalls die wahre Abhängigkeit von der $[H^+]$ größer sein als das aus Tabelle I ermittelte $[H^+]^{0,7}$. Die Mittelwerte der $v \cdot (CrO_4'')_m$ in Tabelle II, wo die Chromathemmung berücksichtigt ist, steigen nun tatsächlich mit der Wasserstoffionenkonzentration erheblich stärker an, nämlich fast mit $[H^+]^2$. Gleichung [VI] fordert $[H^+]^{1,65}$; man kann wohl sagen, daß die Experimente bei Beachtung der Störungen diese Forderung bestätigen.

3. Gleichgewichtsbeobachtungen.

Wenn die Auffassung richtig ist, daß die $[H^+]$- und die (CrO_4'')-Abhängigkeit unserer Reaktion durch das vorgelagerte Gleichgewicht bedingt ist, dann muß auch dieses Gleichgewicht selbst, wenn man es direkt beobachtet, durch Wasserstoffionen begünstigt und durch CrO_4'' zurückgedrängt werden, wie dies Gleichung [VII] und [VIII] angeben.

Wir prüften zunächst die Wasserstoffionen-Abhängigkeit des Gleichgewichts unter den Voraussetzungen der Gleichung [VIII], d. h. bei Auflösung von Bleichromat in einer Säure, die kein schwerlösliches Bleisalz bildet, nämlich Salpetersäure verschiedener Konzentration. Alle diese Gleichgewichtsbeobachtungen in Abwesenheit von Sulfat führten stets zu augenblicklicher Einstellung, d. h. nach Schüttelzeiten von 1 min und weniger war immer schon das endgültige (CrO_4'') erreicht. Wir erhalten Tabelle III.

Die empirische Potenz der $[H^+]$, der die Löslichkeit proportional ist, beträgt ungefähr $[H^+]^{1,1}$, also gegenüber dem $[H^+]^{0,83}$ der Gleichung [VIII] wiederum etwas mehr. Dies dürfte auf Aktivitäts-Einflüsse zurückzuführen sein.

Tabelle III.

$[H^+]$	0,355	0,71		1,43	2,86	4 m Mol/Liter
$(CrO_4'') = [Pb^{++}]$	0,32	0,7;	0,84	1,62	3,7	5 m Mol/Liter

Mit den oben (S. 68) angegebenen Werten für L, K_1 und K_2 berechnet man für 1 n HNO_3 eine Löslichkeit von $5{,}5 \cdot 10^{-4}$, während man aus Tabelle III $9 \cdot 10^{-4}$ interpoliert; in Anbetracht der allgemeinen Erhöhung der Löslichkeit bei höheren Ionenstärken (s. o.) ist die Übereinstimmung mit der Literatur genügend.

Bei einer Säurekonzentration, nämlich $[H^+] = 1{,}43$, haben wir auch die Zurückdrängung der Löslichkeit durch vorgelegtes Chromat gemäß Gleichung [VII] geprüft. Zu erwarten ist Folgendes: Da

$$[Pb^{++}](CrO_4'') = \sqrt{\frac{L}{K_2}}\,[H^+]^{1,86} = G \quad [VIII]$$

und

$$[Pb^{++}] = (CrO_4'') - (CrO_4'')_{Anfang},$$

so folgt:

$$[(CrO_4'') - (CrO_4'')_{Anf.}] \cdot (CrO_4'') = G.$$

Wir messen die Werte der Tabelle IV.

Tabelle IV.

$(CrO_4'')_{Anf.}$	(CrO_4'')	$(CrO_4'')_{Anf.}-(CrO_4'')$	G
0,0	2,17	2,17	4,7
2,0	3,0	1,0	3,0
4,0	4,7	0,7	3,3
4,1	4,9	0,8	3,9
5,5	6,0	0,5	3,0

Zur weiteren Bestätigung haben wir noch geprüft, ob auch die Zurückdrängung des Gleichgewichts durch Bleiionen von dem von uns angenommenen Gesetz, insbesondere der angenommenen (CrO_4'')-Funktion, richtig wiedergegeben wird. Es muß dafür gelten:

$$[Pb^{\cdot\cdot}] \cdot (CrO_4'') = G \qquad [VIII]$$

und

$$[Pb^{\cdot\cdot}] = [Pb^{\cdot\cdot}]_{Anf.} + (CrO_4''),$$

solange kein Chromat vorgelegt ist. Dies ist in Tabelle V geprüft.

Tabelle V.

$[Pb^{\cdot\cdot}{}_{Anf.}]$	(CrO_4'')	$[Pb^{\cdot\cdot}]$	G
0	2,17	2,17	4,7
1	1,72	2,72	4,7
2	1,19	3,19	3,8
4	0,81	4,81	3,9
8	0,49	8,49	4,16

Wie wir sehen, ist also das Gesetz, das wir für die Zurückdrängung des Gleichgewichts durch Chromat angenommen haben, vollständig identisch mit der Erfahrung, und besonders stimmt diese auch mit dem Gesetz überein, das die Hemmung der Umfällung wiedergibt. Insbesondere sehen wir daraus, daß die Vernachlässigung des Cr_2O_7''-Gleichgewichts, das eine quadratische (CrO_4'')-Abhängigkeit verlangen würde (S. 69), gerechtfertigt war.

Es mag auffallen, daß der Wert für die Löslichkeit des Bleichromats in 1,43 n Salpetersäure, den wir in den Tabellen IV und V als Blindversuch anführen (2,17 mMol/Liter), um 34 Proz. höher ist als der in Tabelle III ermittelte. Dies ist auf eine während der ganzen Untersuchung fortschreitende Alterung des Bleichromat-Vorrats zurückzuführen. Wir haben darauf Bedacht genommen, miteinander zu vergleichende Versuche möglichst unmittelbar nebeneinander anzustellen.

4. Der Einfluß der Kaliumionen.

In manchen Versuchen haben wir als Neutralsalzzusatz, um die $[SO_4'']$ unabhängig von $[H^{\cdot}]$ verändern zu können, statt Natriumsulfat bzw. Bisulfat die entsprechenden Kaliumsalze verwandt, in der Meinung, daß das Kation keine Rolle spielen dürfe. Wir fanden jedoch bei solchen Versuchen immer bis zu fünfmal größere Geschwindigkeiten als unter Ausschluß von Kaliumsalzen. Auch durch Zusatz von Kaliumnitrat zu Natriumsalz-Ansätzen konnte derselbe Effekt erzielt werden, ein Beweis dafür, daß nicht zufällige Verunreinigungen unseres Kaliumsulfats die Schuld tragen. Natriumnitrat zeigte keinerlei Einfluß, ebenso konnten wir ja auch im bisherigen die mit Natriumsulfat hergestellten Ansätze gemeinsam mit den nur Schwefelsäure enthaltenden diskutieren. Es handelt sich also eindeutig um einen spezifischen beschleunigenden Einfluß der Kaliumionen. Beispiele zeigt Tabelle VI.

Tabelle VI.

Versuch-Nr.	$[H^{\cdot}]$	$[SO_4'']$	$(H^{\cdot})$	(SO_4'')	$[K^{\cdot}]$	t min	(CrO_4'') mmol.	v mmol./min	v ohne Kalium
110	0,081	0,091	0,45	0,46	0,71	4,15	2,02	0,49	0,08
110a						4,15	1,93	0,46	
25	0,319	0,019	0,715	0,36	0,71	5,3	3,5	0,66	0,15
74						6	3,7	0,6	
76						6	2,78	0,45	
111						3,3	1,92	0,58	
25a	0,739	0,019	1,43	0,715	0,71	5	4,65	0,88	0,27
13	1,46	0,019	2,86	1,43	0,71	1,5	1,6	1,1	0,6
25b						4,8	4,8	1,0	

Die in der Tabelle VI angedeutete Konzentrationsabhängigkeit der kaliumbeschleunigten Reaktion haben wir nicht näher untersucht, weil diese sehr temperaturempfindlich ist und daher solche Messungen besondere Vorkehrungen erfordert hätten.

Auf der Suche nach einer Deutung für den auffallenden Unterschied zwischen den beiden Alkalimetallen stießen wir auf ältere Angaben der Literatur (8, 9, 10, 11), wonach Kaliumsulfat, nicht aber Natriumsulfat mit Bleisulfat ein schwerlösliches Doppelsalz $K_2Pb(SO_4)_2$ bildet, das bei Zimmertemperatur unter mehr als etwa 0,03 n Kaliumsulfatlösungen schwerer löslich ist als Bleisulfat. Wir überzeugten uns, daß tatsächlich Bleisulfat unter 0,3 n Kaliumsulfat-

lösung 60 Proz. der so berechneten Menge Kaliumsulfat aufnimmt und daß ferner Bleinitrat aus Kaliumsulfatlösung ein Produkt ausfällt, das 42,98 Proz. Pb (ber. 43,4 Proz.) und 25,02 Proz. K_2O (ber. 19,7 Proz.) enthält. (Der Kaliumüberschuß kommt daher, daß man nicht mit Wasser auswaschen darf, ohne das Doppelsalz zu zerlegen.)

Durch Debye-Scherrer-Aufnahmen fanden wir ferner, daß beim Behandeln von Bleisulfat mit Kaliumbisulfat ein neues Diagramm entsteht, dessen neue Linien weder dem Kaliumsulfat noch dem Kaliumbisulfat angehören.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß in der Bildung dieses Doppelsalzes der Mechanismus der Kaliumbeschleunigung zu erblicken ist. (Als „Kaliumkatalyse" darf sie definitionsgemäß nicht angesprochen werden, weil der Beschleuniger ja im Endprodukt auftritt.) Dann ist aber in dieser Erscheinung ein weiterer und eindeutiger Beweis für die vorgetragene Auffassung zu sehen, wonach das Auflösungsgleichgewicht des Bleichromats eingestellt ist und die Bildung der neuen Phase die Geschwindigkeit bestimmt. Denn nur dann kann eine Änderung des Reaktionszieles zu einer Beschleunigung führen.

Um sicher zu sein, daß dieser Schluß von der Kaliumreaktion auf das kaliumfreie System gerechtfertigt ist, haben wir uns überzeugt, ob die Kaliumreaktion dieselbe, dem vorgelagerten Gleichgewicht zuzuschreibende Chromatabhängigkeit aufweist. Tabelle VII zeigt die Ergebnisse in der Anordnung von Tabelle II.

Tabelle VII.

Versuch-Nr.	$[H^+]$	$[SO_4'']$	$[K^+]$	(CrO_4'') Anfang	(CrO_4'') Ende	Umsatz	t	v	$(CrO_4'')_m$	$\frac{v}{(CrO_4'')_m}$	$\frac{v}{(CrO_4'')_m}$ ohne K.
111	0,319	0,019	0,71	0,0	1,92	1,92	3,3	0,5	0,96	0,56	0,15
111a				1,68	2,90	1,22	3,3	0,37	2,29	0,85	
111b				3,36	4,31	0,95	3,3	0,29	3,83	1,11	
111c				6,72	7,04	0,32	3,3	0,10	6,88	0,69	
										0,8	

Das ist also quantitativ der Fall.

Wenn Kaliumbleisulfat aus Bleisulfat unter 0,03 n Kaliumsulfatlösung eben entsteht, so ergibt sich für diese Reaktion eine Gleichgewichtskonstante von $\frac{(0{,}03)^3}{2} = 1{,}4 \cdot 10^{-5} = [K^+]^2 \cdot [SO_4'']$. Hiernach sollte für $[K^+] = 0{,}7$ die Kaliumbeschleunigung unterhalb einer $[SO_4'']$ von $3 \cdot 10^{-5}$ aufhören, weil dann kein Kaliumbleisulfat mehr gebildet wird. Wir fanden, daß sie tatsächlich schon bei $[SO_4''] = 0{,}006$ aussetzt. Dies bedeutet natürlich nur, daß in diesem Konzentrationsbereich die Bildung des Kaliumbleisulfats nicht mehr rascher ist, als die des einfachen Bleisulfats.

5. Die Gleichgewichtsverschiebung.

Die bisherigen Versuchsergebnisse und ihre Deutung enthalten einen auffallenden Widerspruch: Wenn das Lösungsgleichgewicht des Bleisulfats sich augenblicklich einstellt, dann sollte in Anwesenheit von Schwefelsäure die (CrO_4'') der Lösung zunächst sprunghaft auf den in einer Salpetersäure gleicher $[H^+]$ beobachteten Gleichgewichtswert emporschnellen, um dann von da aus langsam weiter bis zur völligen Umfällung des Bodenkörpers anzusteigen. Wir finden aber z. B. Folgendes: In einer Salpetersäure der Wasserstoffionenkonzentration 1,43 ist schon nach 50 sec der Gleichgewichtswert $(CrO_4'') = 1{,}6$ mmol./l erreicht, der sich auch nach 4 min nicht mehr ändert. In Schwefelsäure der gleichen $[H^+]$ dagegen ist nach 2 min erst der Wert $(CrO_4'') = 0{,}67$ erreicht, und erst nach 4 min beträgt er 1,5, also etwa das Salpetersäure-Gleichgewicht. Ebenso fanden wir in Schwefelsäure der $[H^+]$ 0,71 erst nach 4 min den Wert $(CrO_4'') = 0{,}87$, der sich in Salpetersäure als Gleichgewichtswert schon nach 50 sec eingestellt hat. Die Schwefelsäurekurven steigen also vom Nullpunkt an auf, überschneiden nach 4 bis 5 min den Gleichgewichtswert und steigen dann mit derselben Neigung weiter.

Dies scheint zu zeigen, daß das mit Salpetersäure ermittelte Gleichgewicht doch nicht den vorgelagerten Zwischenzustand unserer Reaktion bildet. Will man nun nicht alle die im vorhergehenden gezogenen und reaktionskinetisch gut begründeten Schlüsse umstoßen, so muß man notwendig annehmen, daß das Lösungsgleichgewicht des Bleichromats, mit anderen Worten sein Löslichkeitsprodukt, durch die Anwesenheit der SO_4''-Ionen auf so kleine Werte herabgedrückt wird, daß die Umsatzkurve vom Nullpunkt zu entspringen scheint.

Eine solche Annahme bedarf des Beweises. Dieser gelingt tatsächlich, indem man mit der $[SO_4'']$ solange heruntergeht, bis der Anfang

der Umsatzkurve sich deutlich vom Nullpunkt entfernt. Das ist natürlich nur bei großen [H·] möglich, um meßbare Geschwindigkeiten zu behalten.

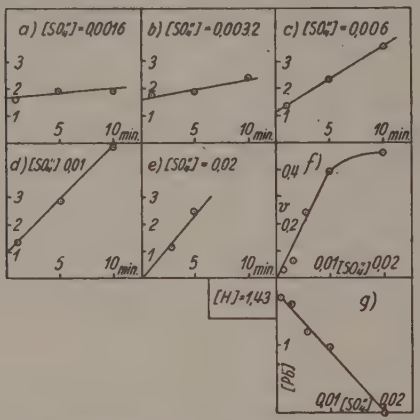


Fig. 2. Zurückdrängung des vorgelagerten Lösungsgleichgewichts des Bleichromats durch Sulfationen.

In Fig. 2 sind derartige Versuche dargestellt. Die [H·] ist überall 1,43; die [SO_4''] steigt in den Teilfiguren a—e von 0,0016 bis 0,02 und erreicht damit gerade das Gebiet der kleinsten [SO_4''] der Fig. 1. Wie man sieht, steigen einerseits die als Ordinaten aufgetragenen Umsätze immer steiler an wegen des bereits bekannten Einflusses kleiner [SO_4''] auf die Geschwindigkeit (s. S. 70). Dieser Geschwindigkeitsanstieg ist in der Teilfigur f zusammengefaßt. Andererseits sieht man deutlich, wie die Kurven mit den kleinsten [SO_4''] (Teilfiguren a und b) tatsächlich das Salpetersäure-Gleichgewicht unserer [H·] mit (CrO_4'') = 1,7 zum Ausgangspunkt nehmen, daß dann der Ausgangspunkt der Kurven absinkt (Teilfiguren c und d), um bei [SO_4''] = 0,02 (Teilfigur e) schon mit dem Nullpunkt zusammenzufallen. Diese Gleichgewichtsverschiebung durch die [SO_4''] ist in Teilfigur g zusammengefaßt. Über ihre Gründe siehe weiter unten. Es ist damit gezeigt, daß der oben erwähnte scheinbare Gegensatz durch sie seine Aufklärung findet.

Besprechung der Ergebnisse.

Die im vorstehenden beschriebenen Tatsachen, daß die Umfällungsgeschwindigkeit von Wasserstoffionen und von kleinen Konzentrationen von Sulfationen beschleunigt, von Chromationen dagegen gehemmt wird, daß die Abhängigkeit von den Ionenkonzentrationen des Wasserstoffs und des Chromats der des Lösungsgleichgewichts entspricht, daß endlich Kaliumionen, die das Reaktionsziel verändern, die Geschwindigkeit erhöhen — alle diese Tatsachen bilden den eindeutigen Beweis dafür, daß das Lösungsgleichgewicht des Bleichromats immer eingestellt bleibt und daß die Bildung des Bleisulfats aus den gelösten Ionen geschwindigkeitsbestimmend ist. Das gelöste Bleiion ist demnach Arrheniusscher Zwischenkörper. Zusammen mit der zuletzt beschriebenen Gleichgewichtsverschiebung erlauben diese Befunde, ein konkretes Bild von den Elementarvorgängen bei der studierten Umfällung zu entwerfen.

Der erste Vorgang ist die Auflösung des Bleichromats zu gelösten Bleiionen und gelösten Chromationen, welch letztere sich sofort mit den Wasserstoffionen der Lösung zu Bichromationen und größtenteils zu undissoziierter Chromsäure umsetzen. Die Auflösung erfolgt bei jedem Säuregrad bis zum entsprechenden Gleichgewicht. Handversuche zeigten auch, daß hierbei mit Perchlorsäure dieselben Ergebnisse erhalten werden wie mit Salpetersäure.

In Anwesenheit von Sulfationen wird jedoch dieses Gleichgewicht stark zurückgedrängt. Der Grund dafür ist sicherlich der, daß die Oberfläche des Bleichromats Sulfationen adsorbiert, da nach den Adsorptionssätzen von Fajans (12), Paneth (13) und Hahn (14) jedes Ion, das mit einem Ion der festen Phase ein schwerlösliches Salz bilden könnte, von diesen Oberflächenionen adsorbiert wird. Die Auflösung des so entstandenen Adsorptionskomplexes (den wir ja auch als oberflächliches Doppelsalz, als Sulfat-Chromat auffassen können) wird nun natürlich durch die Sulfat-Konzentration der Lösung zurückgedrängt. Die nun noch in der Lösung stabile Bleiionen-Konzentration ist aber natürlich bei jedem [SO_4''] nach wie vor umgekehrt proportional der [CrO_4''] und muß daher dieselben Abhängigkeiten von [H·] und (CrO_4'') aufweisen wie beim unverschobenen Gleichgewicht, was wir ja auch finden.

Welche Aussagen können wir nun über den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang machen, in dem sich die Bleiionen mit den Sulfationen zu festem Bleisulfat vereinigen? Zunächst ist deutlich, daß er nicht einfach eine bimolekulare Reaktion darstellt, etwa im Sinne der klassischen Vorstellung von der Entstehung „undissoziierter Salzmolekeln". Erstens ist er dafür zu langsam, und zweitens entspricht seine Kinetik nicht dem Produkt der Ionenkonzentrationen, wie wir (entsprechend der vorläufigen Gleichung [I]) voraussetzen müßten. Drittens ist seine Geschwindigkeit durchaus spezifisch: die Bildung von $K_2Pb(SO_4)_2$ erfolgt mit größerer Geschwindigkeit als die des $PbSO_4$, und Handversuche zeigten, daß auch die Umfällung von Bleichromat zu Bleichlorid in Salzsäure mit viel größerer Geschwindigkeit, fast augenblicklich, verläuft.

Aus der Kinetik läßt sich sofort folgender Schluß ziehen: Die Geschwindigkeit ist etwa proportional der [H·], d. h. genau der [Pb··], hängt aber von der [SO_4''] nur bei kleinen Konzentrationen ab, während bei höheren [SO_4''] ein Grenzwert erreicht wird (Fig. 1). Dies bedeutet ganz offensichtlich, daß oberhalb einer bestimmten [SO_4''] die vorhandenen Keime von Bleisulfat immer vollständig mit adsorbierten Sulfationen bedeckt sind, also einen „Sulfatkörper" darstellen, ähnlich wie nach Lottermoser (15) und anderen z. B. Silberbromid, das im Überschuß von Bromionen gefällt wird, als negativer „Bromkörper" vorliegt. (Daß in unserem Falle das Existenzgebiet des „Bleikörpers", wo die Geschwindigkeit unabhängig von [H·] werden müßte, nicht erreichbar ist, dafür sorgt die starke Herabsetzung der Löslichkeit des Bleichromats und damit der [Pb··] schon durch kleine Sulfatkonzentrationen.) Für das weitere Wachstum des Sulfatkörpers ist nun nur noch das Tempo bestimmend, mit dem die Bleiionen an ihn herankommen, nicht aber dasjenige der Sulfationen, die ja am Keim immer im Überschuß haften.

Hierbei muß vorausgesetzt werden, daß nicht die Keimbildung, sondern das Wachstum vorhandener Keime die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Denn die Keimbildung müßte wohl wieder der Konzentration beider Ionengattungen oder sogar höheren Potenzen davon proportional sein. Auf die Frage, wo sich die wachstumsfähigen Keime vorfinden, ist ein Hinweis darin zu erblicken, daß die Ansätze mit Schwefelsäure immer nach ungenügendem Zentrifugieren eine feindisperse Trübung aufweisen, die in den Ansätzen mit Salpetersäure nie auftritt. Das besagt wohl, daß sich die neue Phase in feiner Verteilung in der freien Lösung bildet. Wenn aber andererseits die Gesamtmenge der Keime sich in der freien Lösung vorfände, müßte die Reaktionsgeschwindigkeit von der angewandten Menge des Bleichromats ganz unabhängig sein; in das vorgelagerte Lösungsgleichgewicht geht die Menge des Bodenkörpers ja nicht ein. Wir finden jedoch in 0,36 n Schwefelsäure folgendes Verhalten (Tabelle VIII).

Die Geschwindigkeit steigt also mit der Menge des Ausgangsmaterials stetig an, wenn auch viel langsamer als linear. Bei sehr kleinen Mengen unterhalb unserer Normalmenge von 20 mg wird die Reaktionsgeschwindigkeit logischerweise gegen Null fallen, weil ja einmal ein Punkt erreicht werden muß, unterhalb dessen die mengenabhängige Auflösungsgeschwindigkeit des Bleichromats die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs begrenzt. Aber auch, wo das nachgewiesenermaßen nicht mehr der Fall ist, bei 20 mg und mehr, steigt die Geschwindigkeit noch mit der Menge an. Dies kann nur so erklärt werden, daß ein erheblicher Teil der wachstumsfähigen Keime sich an der Oberfläche der alten Phase befindet, oder mit anderen Worten, daß die sulfatbedeckte Bleichromatoberfläche neben den freien Keimen ihrerseits als Keim der Sulfatphase wirken kann. So bestätigt sich unser eingangs erwähnter mikroskopischer Befund, und so rundet sich das Bild des ganzen Vorgangs:

Das Bleichromat wird von Sulfationen bedeckt, und der Adsorptionskomplex setzt sich unmeßbar rasch in das zurückgedrängte Lösungsgleichgewicht. Die dadurch immer in konstanter Konzentration vorhandenen Bleiionen bilden, immer noch unmeßbar rasch, mit Sulfationen Kristallkeime, deren Oberfläche sulfatbedeckt ist. Dann wachsen mit meßbarer Geschwindigkeit sowohl diese Keime in der freien Lösung als auch solche an der sulfatbedeckten Bleichromatoberfläche zu Sulfatkriställchen heran, je nach der Geschwindigkeit, mit der Bleiionen an die Keime herantreten.

Tabelle VIII.

Menge (mg)	5	10	20	60	120	240	sehr viel
Geschw. $\frac{\text{mmol.}}{\text{min}}$	0,054	0,114	0,12 (Normalversuch)	0,19	0,35	0,4	0,52

Zusammenfassung.

Es wird die Geschwindigkeit gemessen, mit der Bleichromat in schwefelsaurer Lösung in Bleisulfat übergeht.

Sie ist etwa der 1,65ten Potenz der Wasserstoffionenkonzentration proportional und nimmt mit der Sulfationenkonzentration gemäß einer Adsorptionsisotherme zu. Der gesamten Chromationen-Konzentration ist sie umgekehrt proportional.

Vergleichende Messungen des Lösungsgleichgewichts des Bleichromats und seiner Zurückdrängung durch Chromat- und Bleiion zeigen, daß die Befunde durch Annahme eingestellten vorgelagerten Lösungsgleichgewichts des Bleichromats deutbar sind.

Die gefundene starke Beschleunigung der Umsetzung durch Kaliumsalze ist ein weiterer Beweis hierfür.

Das vorgelagerte Lösungsgleichgewicht wird

durch die anwesenden Sulfationen infolge ihrer Adsorption am Bleichromat stark zurückgedrängt.

Geschwindigkeitsbestimmend ist das Wachstum von Bleisulfatkeimen, die teils in der freien Lösung, teils an der Bleichromatoberfläche gebildet wurden.

Schrifttum.

1. G.-M. Schwab. Z. physik. Chem., Abt. B **51**, 245 (1942).
2. G.-M. Schwab, Kolloid-Z. **101**, 204 (1942).
3. G.-M. Schwab, Naturwiss. (1943) im Druck.
4. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 2. Auflage (Berlin 1936), 242, 249.
5. J. Kolthoff, Die Maßanalyse (Berlin 1927), Bd. I 252.
6. J. D. Neuss und W. R. Riemann III, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2238 (1934).
7. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen (Berlin), Lange, Handbook of Chemistry.
8. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 7. Auflage, Blei (Heidelberg 1922), 527 und 902.
9. Ditte, Ann. chim. phys. (5) **14**, 215 (1878).
10. Barre, ebenda (8) **24**, 190 (1911); C. R. Acad. Sci. **149**, 294 (1909).
11. J. Brönsted, Z. physik. Chem. **77**, 315 (1911).
12. K. Fajans und Beer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3486 (1913).
13. F. Paneth, Physik. Z. **15**, 924 (1914).
14. O. Hahn und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2014 (1926).
15. A. Lottermoser, J. prakt. Chem. **72**, 99 (1905); **73**, 374 (1906); Z. physik. Chem. **62**, 359 (1908).

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Sofia, Bulgarien.

Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XIV.[1])

Von D. Balarew und M. Nikolow (Sofia, Bulgarien).

(Eingegangen am 8. März 1943)

Zur Frage nach den Reaktionen im festen Zustande.

Vor 17 Jahren habe ich meine Untersuchungen über die Reaktionen im festen Zustande[2]) unterbrochen, da es mir dank meiner Untersuchungen über die neuartigen Mischkristalle, die Verunreinigung des $BaSO_4$, über die Löslichkeit und Korngröße usw. klar wurde, daß die Lösung des Problems nur nach der vorhergehenden Klärung der Frage nach dem Bau und den Verunreinigungen der festen Systeme als Realkristallsysteme möglich wäre. Jetzt, nachdem ich den Bau der Kristallsysteme experimentell und theoretisch genügend ausführlich geklärt habe, habe ich mit M. Nikolow die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen ausgeführt, um das Problem der Reaktionen im festen Zustande vom Standpunkte meiner Theorie über den Bau der Realkristallsysteme aus zu beleuchten.

Seit G. Tammann sind bis heute viele Untersuchungen im Zusammenhang mit dem in Frage kommenden Problem ausgeführt worden. Da aber alle diese Untersuchungen ohne Berücksichtigung des wahren Baus der verwendeten Systeme als Realkristallsysteme ausgeführt wurden, können ihre Ergebnisse bei Beantwortung der von uns gestellten Frage fast nichts beitragen. Darum sollen die Ergebnisse dieser Untersuchungen bei der Darstellung und der Deutung unserer Ergebnisse außer Betracht bleiben.

Vor drei Jahren habe ich, von einigen meiner experimentellen Ergebnisse[3]) ausgehend, das Problem der Reaktionen im festen Zustand vom Standpunkte meiner Theorie aus in großen Zügen behandelt. In einer soeben erschienenen Arbeit[4]) über das Zusammenbacken der Kristallpulver beim Erhitzen konnte ich meine vorstehend erwähnte Erklärung experimentell bestätigen. Die vorliegende Arbeit stellt eine Erweiterung meiner erwähnten zwei Arbeiten dar.

In dieser Arbeit haben wir die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der bei bestimmten Temperaturen verlaufenden Reaktionen

$$CaCO_3 + WO_3 = CaWO_4 + CO_2$$
$$CaCO_3 + MoO_3 = CaMoO_4 + CO_2$$

von der Vorgeschichte der beiden Komponenten der Mischung oder der Mischung selbst verfolgt.

Verwendete Präparate, Apparatur und Arbeitsmethodik.

Wir haben bei unseren Untersuchungen mit folgenden Ausgangspräparaten gearbeitet.

1. $CaCO_3$ p. A. Kahlbaum.
2. Isländischer Spat, zerrieben.
3. WO_3 · Kahlbaum.
4. WO_3 · Präparat 3 gereinigt durch Erhitzen zwischen 150 und 200° im HCl-Gasstrom[5]).
5. WO_3 · Präparat 3, gereinigt durch Auswaschen mit Wasser und Abfiltrieren des peptisierten Anteils durch einen Membranfilter.
6. MoO_3, dargestellt aus Molybdänsäure (von uns aus Ammoniummolybdat und Salpetersäure erhalten) durch $2^1/_2$ Stunden langes Erhitzen bei 250°.

[1]) Deutsch bearbeitet von K. Hoffmann (Leipzig).

[2]) D. Balarew, Z. anorg. allg. Chem. **183**, 153 (1926).

[3]) D. Balarew, Kolloid-Z. **88**, 167 (1939).

[4]) D. Balarew und N. Kolarow, Kolloid-Z. **101**, 277 (1942).

[5]) M. F. Pemmington und E. F. Smith, Z. anorg. Chem. **8**, 118 (1895).

7. MoO_3, dargestellt aus Präparat 6 beim Sublimieren in einem Platingefäß.

8. MoO_3, dargestellt aus Präparat 6 durch 7maliges Auswaschen mit Wasser und Abfiltrieren durch ein Membranfilter.

Die Mischungen von $CaCO_3$ und eines der beiden sauren Oxyde wurden immer auf ein und dieselbe Weise hergestellt, nämlich aus 0,2 g $CaCO_3$ und 0,24 g WO_3 bzw. 0,14 g MoO_3, was dem Molekularverhältnis $2\,CaCO_3:WO_3$ und $2\,CaCO_3:MoO_3$ entspricht, wobei die Mischung zuerst in einem Achatmörser zwei Minuten lang mit dem Pistill, dann zwei Minuten lang mit einem Nickel-Löffelchen und zuletzt wieder zwei Minuten lang mit dem Pistill erfolgt.

Von diesen derart vorbereiteten Mischungen wurden bei allen Versuchen 0,35 g bzw. 0,25 g gebraucht.

Alle WO_3 enthaltenden Mischungen wurden auf $600° \pm 0{,}5°$, alle MoO_3 enthaltenden Mischungen auf $450° \pm 0{,}5°$ erhitzt.

Alle Erhitzungen der $CaCO_3$-Präparate wurden in einer CO_2-Umgebung ausgeführt.

Das 15 cm lange Porzellangefäß (a Fig. 1), in welchem das Erhitzen der Mischung erfolgte, wurde zuvor stets 20 Minuten lang im elektrischen Ofen temperiert und dann möglichst schnell die Mischung hineingeschüttet.

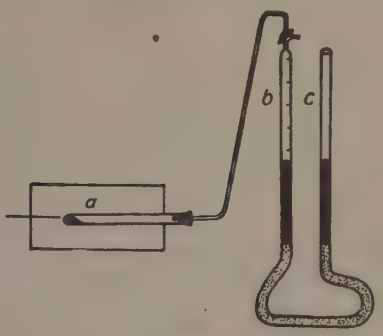


Fig. 1

Das Ablesen des in bestimmten Zeitabständen entwickelten CO_2 erfolgte bei Atmosphärendruck mit Hilfe einer Quecksilberbürette (b und c Fig. 1).

Experimentelle Ergebnisse.

I. In einigen meiner früheren Arbeiten[6]) habe ich festgestellt, daß bei der Berührung der Teilchen eines $CaCO_3$-Pulvers mit verschiedenen Oxyden oder Salzen, wie z. B. Al_2O_3, $CaMoO_4$, $CaO \cdot ZnO$ usw. eine Erniedrigung der Dissoziationstemperatur der ganzen Masse des an der Mischung teilnehmenden $CaCO_3$ stattfindet, trotzdem die Berührung der Teilchen beider Pulver nur in atomaren Mengen erfolgt. Diese Tatsache, wie auch noch fünf andere ganz verschiedener Natur[7]), habe ich dadurch erklärt, daß sich die Störungen, die an den Berührungsstellen, z. B. zwischen $CaCO_3$- und $CaMoO_4$-Teilchen entstehen, weit auf der Oberfläche und tief in das Innere der Realkristallsysteme durch ihre oberflächlich liegenden Bestandteile übertragen und dadurch eine Veränderung des Verhaltens der ganzen Teilchen verursachen.

Eine solche meßbare Veränderung ist dabei nur in dem Temperaturgebiet möglich, in welchem die oberflächlich liegenden Bestandteile der Realkristallsysteme bereits genügend erweicht sind.

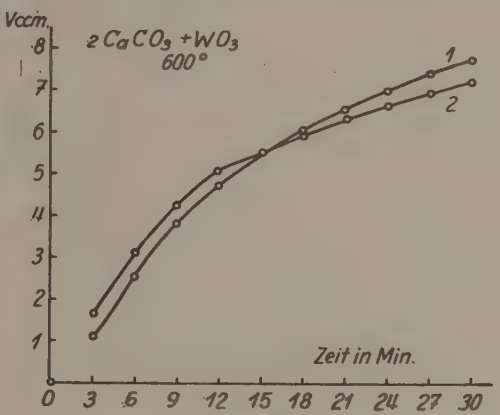


Fig. 2
Kurve 1: Präparat 1 und 3. System nur gemischt.
Kurve 2: Präparat 1 und 3. Die Mischung in einem Stahlmörser zusammengepreßt.

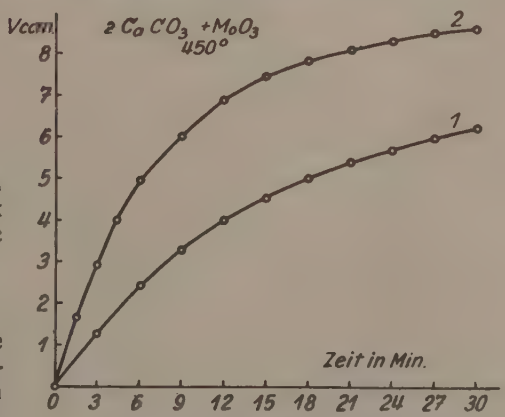


Fig. 3
Kurve 1: Präparat 1 und 6. System nur gemischt.
Kurve 2: Präparat 1 und 6. Die Mischung in einem Stahlmörser zusammengepreßt.

[6]) D. Balarew und N. Lukowa, Kolloid-Z. 52, 222 (1930); D. Balarew, Kolloid-Z. 72, 25 (1935).

[7]) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939). S. 12.

Meine Untersuchungen haben weiterhin gezeigt, daß, obschon $CaMoO_4$ und $CaWO_4$ eine sehr ähnliche Natur, chemisches Verhalten und Kristallgitter aufweisen, ihre Teilchen dennoch ein verschiedenes Verhalten bei der Berührung mit $CaCO_3$-Teilchen zeigen. Während das $CaMoO_4$ eine bedeutende Erniedrigung der Dissoziationstemperatur des $CaCO_3$ verursacht, ruft das $CaWO_4$ keine Veränderung dieser Temperatur hervor.

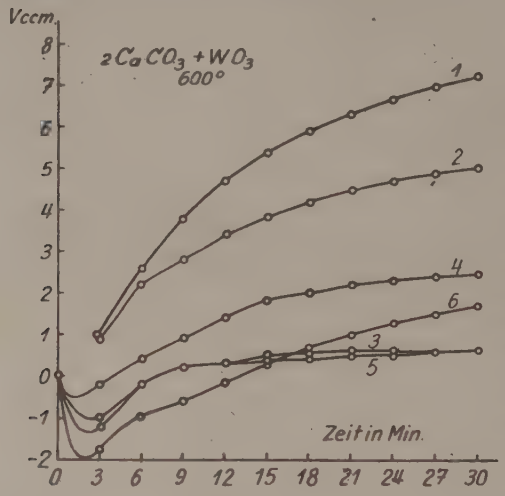


Fig. 4
Präparat 1 und 3.
Kurve 1: Präparat 1 in der ursprünglichen Form.
Kurve 2: Präparat 1 zuerst 24 Stunden lang bei 600° erhitzt. — 1. Erhitzung.
Kurve 3: Präparat 1 nach der ersten Erhitzung 24 Stunden lang auf 800° erhitzt. — 2. Erhitzung.
Kurve 4: Präparat 1 nach der zweiten Erhitzung 24 Stunden lang auf 600° erhitzt. — 3. Erhitzung.
Kurve 5: Präparat 1 nach der dritten Erhitzung 24 Stunden lang auf 800° erhitzt. — 4. Erhitzung.
Kurve 6: Präparat 1 nach der vierten Erhitzung 24 Stunden lang auf 600° erhitzt.

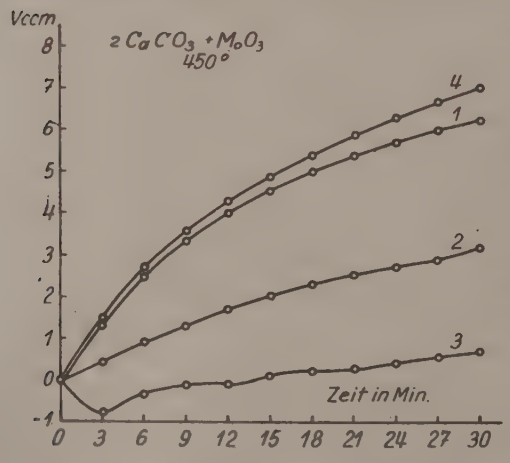


Fig. 5
Präparat 1 und 6.
Kurve 1: Präparat 1 in der ursprünglichen Form.
Kurve 2: Präparat 1 zuerst 24 Stunden lang auf 600° erhitzt. — 1. Erhitzung.
Kurve 3: Präparat 1 nach der ersten Erhitzung 24 Stunden lang auf 800° erhitzt. — 2. Erhitzung.
Kurve 4: Präparat 1 nach der zweiten Erhitzung 24 Stunden lang auf 600° erhitzt. — 3. Erhitzung.
Kurve 5: Präparat 1 nach der dritten Erhitzung 24 Stunden lang auf 800° erhitzt. — 4. Erhitzung.
Kurve 6: Präparat 1 nach der vierten Erhitzung 24 Stunden auf 600° erhitzt.

Es war also zu erwarten, daß beim Zusammenpressen der $CaCO_3$-MoO_3- und $CaCO_3$-WO_3-Pulvermischung in einem Stahlmörser das Verhalten beider Mischungen sich bedeutend voneinander unterscheiden wird.

Aus den in Fig. 2 und 3 graphisch dargestellten Ergebnissen ersieht man, daß in der Tat durch die Vergrößerung der Anzahl der Berührungsstellen von $CaCO_3$ und MoO_3 infolge des Zusammenpressens eine starke Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen beiden Komponenten der Mischung verursacht wird, während die Vergrößerung der Anzahl der Berührungsstellen von $CaCO_3$- und WO_3-Teilchen fast ohne Einfluß auf den Gang der Kurve: Dauer der Erhitzung - Entwickelte Menge von CO_2 bleibt.

In zwei meiner früheren Arbeiten[8]) habe ich festgestellt, daß auch die „Reaktionstemperatur" einer Mischung von zwei miteinander reagierenden Kristallpulvern eine verschiedene Veränderung erleidet, wenn man die Mischungen in einem Stahlmörser durch Schlagen zusammenpreßt wie auch wenn man das Verhältnis der Mengen der gemischten Komponenten, d. h. die Anzahl ihrer Berührungsstellen verändert.

II. Nach meiner Theorie über den Bau der Realkristallsysteme entspricht in dem bereits erklärten Sinne einer jeden bestimmten Temperatur ein Verwachsungskonglomerat, das im Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht. Jedes von diesen Verwachsungskonglomeraten bestimmte Kristallsystem muß, ganz allgemein gesehen, mit seiner eigenen Geschwindigkeit mit einem anderen Kristallsystem reagieren. Falls die Veränderungen in den Verwachsungskonglomeraten bei höherem und niedrigerem Erhitzen umkehrbar ineinander verlaufen würden, so müßten sich auch die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen höher und niedriger erhitztem $CaCO_3$ und ein und demselben WO_3, z. B. reversibel verändern.

Und in der Tat bestätigen die in Fig. 4 und 5 als Beispiel angegebenen Ergebnisse diese Folgerung.

Die Tatsache, daß sich bei wiederholtem Erhitzen die Kurven der höher und niedriger erhitzten $CaCO_3$-Pulver einander nähern, zeigt, daß dabei, außer den bedeutenden Veränderungen in den oberflächlich liegenden Bestandteilen, noch eine meßbare Anzahl von irreversiblen neuen

[8]) D. Balarew, Z. anorg. allg. Chem. **136**, 216 (1924); Kolloid-Z. **61**, 344 (1932).

festen Bindungen entsteht und auch Veränderungen in den Dimensionen der Elementarkriställchen stattfinden.

III. Es wurde genügend ausführlich experimentell bewiesen, daß der Prozeß des Zusammenbackens eines Realkristallsystems nicht nur von der Erweichung der oberflächlich liegenden Bestandteile des Systems, sondern auch von der Rekristallisation der letzteren abhängt, da durch diese Rekristallisation die Berührungsstellen bzw. die Möglichkeit der gegenseitigen Berührung verschiedener Teilchen steigt.

Dabei wurde neuerdings mikroskopisch direkt beobachtet, daß bei Erwärmen und Abkühlen der Skelette (und sicher auch der amorphen Massen) eine bedeutende Verschiebung der Elementarteilchen bzw. der Elementarkriställchen des Systems stattfindet[9]).

Es müßte also die Geschwindigkeit des Verlaufes der von uns untersuchten Reaktionen in beiden von uns ausgewählten Mischungen — wobei in letzteren nur Skelette und amorphe Massen teilnehmen — bei Erhitzung der Mischungen bis zu 600°, bzw. 450° auch bedeutend von der Geschwindigkeit der Rekristallisation einer oder beider Komponenten abhängen.

In Fig. 6 sind als Beispiele die Ergebnisse unserer Versuche mit verschieden behandelten bzw. unter verschiedenen Bedingungen dargestellten WO_3- bzw. $CaCO_3$-Kristallpulvern angegeben. Aus diesen Ergebnissen sowie aus den entsprechenden Versuchen mit MoO_3, die wir hier nicht anführen wollen, ersieht man, daß tatsächlich je mehr das eine oder beide von uns gebrauchte Kristallpulver dem 600° entsprechenden Gleichgewichtszustande näherliegen, d. h. je langsamer die Rekristallisation der entsprechenden Pulver verläuft, desto langsamer auch die entsprechende Reaktion erfolgt.

Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten kann den Betrag bis 1:10 erreichen.

IV. Da für den Verlauf der Reaktion zwischen $CaCO_3$ und WO_3 bzw. $CaCO_3$ und MoO_3 die oberflächlich liegenden Bestandteile von Bedeutung sind, und da die bei entsprechendem Erhitzen entstehende Durchdringung dieser Bestandteile des z. B. $CaCO_3$ ein spezifisches Verhalten der letzteren gegen die mit ihnen in Berührung kommenden WO_3- und MoO_3-Teilchen aufweisen würde, so muß die Durchdringung der oberflächlich liegenden Bestandteile der $CaCO_3$-Verwachsungskonglomerate die Geschwindigkeit der Reaktion: $CaCO_3 \cdot WO_3$ bzw. $CaCO_3 \cdot MoO_3$ in spezifischer, verschiedener Art und Weise verändern.

Unsere auf Fig. 7 und 8 als Beispiel graphisch dargestellten Ergebnisse mit einem „Durchdringungs"-$CaCO_3$-Präparat bestätigen diese Schlußfolgerung.

Die auf Fig. 9 und 10 graphisch dargestellten Ergebnisse mit „Durchdringungs"-WO_3- und MoO_3-Präparaten bestätigen ebenfalls die soeben gemachten Schlußfolgerungen.

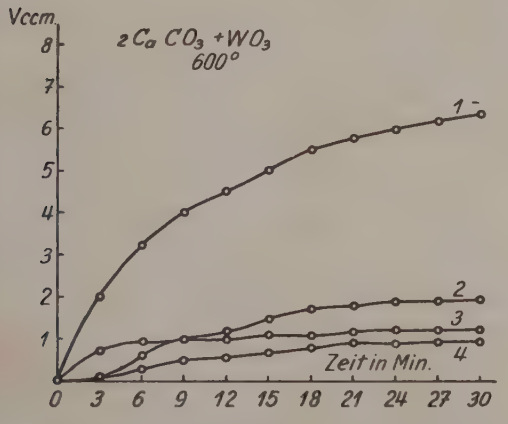


Fig. 6

Kurve 1: Ursprüngliches Präparat 1 und 3, zuvor 24 Stunden lang auf 400° erhitzt.
Kurve 2: Das Calziumkarbonat wurde aus frisch dargestelltem CaO und CO_2 dargestellt. Die Reaktion erfolgte bei 600° im Verlaufe von zwei Tagen. Es entsteht also ein stabiles $CaCO_3$-Kristallsystem bei 600°. Das WO_3 ist dasselbe wie beim ersten Versuch.
Kurve 3: Präparat 1 und 3 wurden vorher 10 Tage lang bei 600° in einer CO_2-Umgebung erhitzt.
Kurve 4: Das Präparat 1 wurde 12 Stunden lang in CO_2-Umgebung bei 800° erhitzt, das Präparat 3 10 Tage lang bei 600° auch unter CO_2-Umgebung erhitzt.

[9]) D. Balarew, Kolloid-Z. (im Druck).

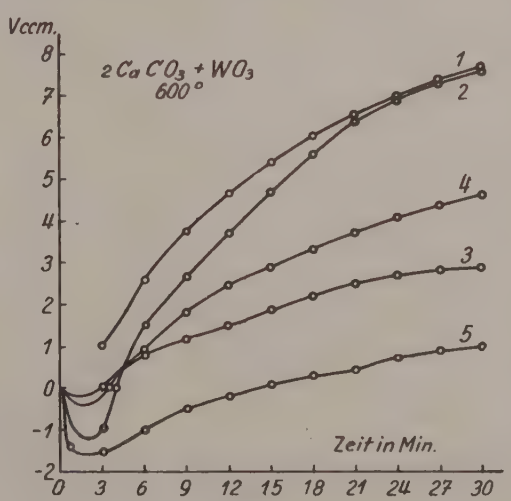


Fig. 7

Präparat 1 und 3.
Kurve 1: Präparat 1 in ursprünglicher Form.
Kurve 2: Präparat 1 10 Minuten lang bei 700° erhitzt.
Kurve 3: Präparat 1 30 Minuten lang bei 700° erhitzt.
Kurve 4: Präparat 1 4 Stunden lang bei 700° erhitzt.
Kurve 5: Präparat 1 24 Stunden lang bei 700° erhitzt.

V. Unsere auf Fig. 11 und 12 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß bei längerem Stehenlassen in heißem Wasser die langerhitzten Präparate von MoO_3 und WoO_3 eine Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit in bezug auf $CaCO_3$ aufzeigen.

VI. Unsere auf Fig. 13 und 14 graphisch dargestellten Ergebnisse mit ursprünglichen und entsprechend gereinigten WO_3 und MoO_3 zeigen, daß die unter den angegebenen Bedingungen erfolgte Reinigung beider Oxyde fast keine Veränderung in der Reaktionsgeschwindigkeit der entsprechenden Umsetzungen verursacht.

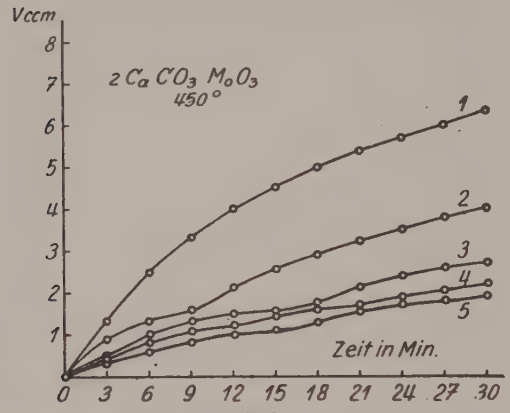


Fig. 8
Präparat 1 und 6.
Kurve 1: Präparat 1 in ursprünglicher Form
Kurve 2: Präparat 1 10 Minuten lang bei 700° erhitzt.
Kurve 3: Präparat 1 30 Minuten lang bei 700° erhitzt.
Kurve 4: Präparat 1 4 Stunden lang bei 700° erhitzt.
Kurve 5: Präparat 1 24 Stunden lang bei 700° erhitzt.

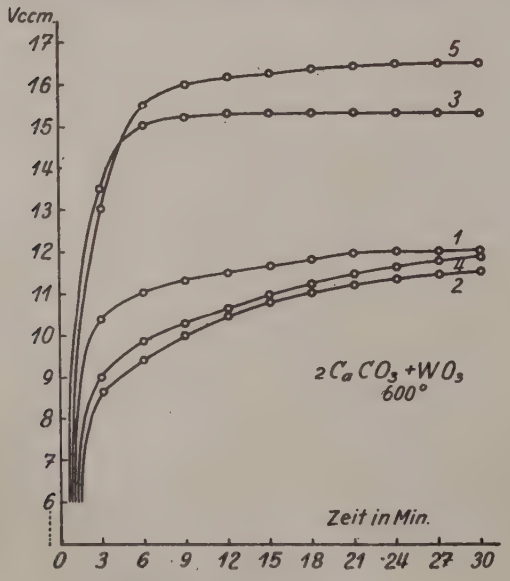


Fig. 9
Präparat 1 und 5.
Kurve 1: Präparat 3 10 Minuten lang bei 750° erhitzt.
Kurve 2: Präparat 3 20 Minuten lang bei 750° erhitzt.
Kurve 3: Präparat 3 1 Stunde lang bei 750° erhitzt.
Kurve 4: Präparat 3 5 Stunden lang bei 750° erhitzt.
Kurve 5: Präparat 3 24 Stunden lang bei 750° erhitzt.

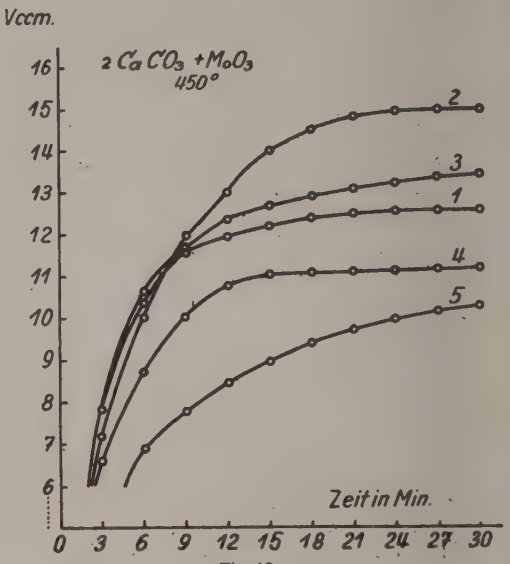


Fig. 10
Präparat 1 und 6.
Kurve 1: Präparat 6 10 Minuten lang bei 450° erhitzt.
Kurve 2: Präparat 6 20 Minuten lang bei 450° erhitzt.
Kurve 3: Präparat 6 1 Stunde lang bei 450° erhitzt.
Kurve 4: Präparat 6 5 Stunden lang bei 450° erhitzt.
Kurve 5: Präparat 6 24 Stunden lang bei 450° erhitzt.

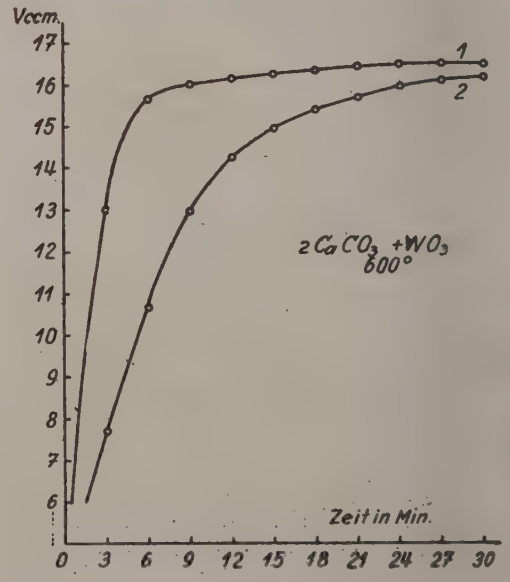


Fig. 11
Präparat 1 und 3.
Kurve 1: Präparat 3 24 Stunden lang bei 750° erhitzt.
Kurve 2: Präparat 3 24 Stunden lang bei 750° erhitzt und dann 6 Tage lang bei 80° mit Wasser erwärmt.

VII. Es wurden die in I dargestellten Versuche mit zuvor 4 Stunden lang auf 750° erhitztem Präparat 3 wiederholt. Die Ergebnisse sind in Fig. 15 dargestellt.

VIII. Es wurden endlich Versuche mit dem in der Natur vorkommenden $CaCO_3$ (zerriebenem isländischem Spat) ausgeführt.

Aus den auf Fig. 16 und 17 angegebenen Ergebnissen geht hervor, daß bei Verlängerung der Pulverisierung des Kristallpulvers, d. h. bei Vergrößerung der Zahl der Berührungsstellen beider Komponenten die Geschwindigkeit der Reaktion bei den $CaCO_3 \cdot WO_3$- und $CaCO_3 \cdot MoO_3$-Mischungen verschieden stark anwächst. In der ersten Mischung verändert sich die Geschwindigkeit der Reaktion im allgemeinen weniger mit Vergrößerung der Anzahl der Berührungsstellen, während in der zweiten Mischung die entsprechende Reaktion überhaupt schneller verläuft und fast die Reaktionsgeschwindigkeit der Mischung mit dem im Laboratorium niedergefällten $CaCO_3$ erreicht.

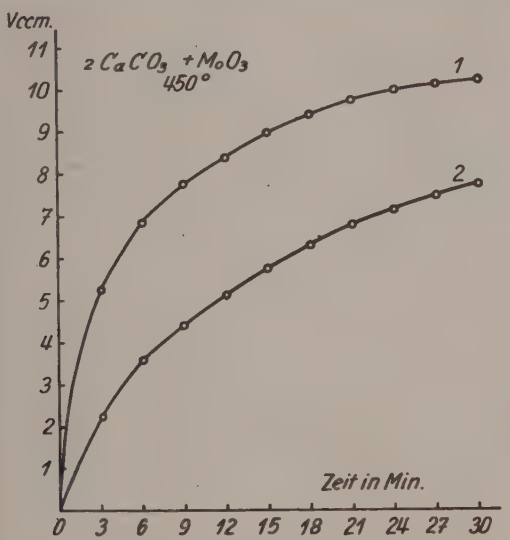


Fig. 12
Präparat 1 und 6.
Kurve 1: Präparat 6 24 Stunden lang bei 450° erhitzt.
Kurve 2: Präparat 6 24 Stunden lang bei 450° erhitzt und dann 6 Tage lang bei 80° mit Wasser erwärmt.

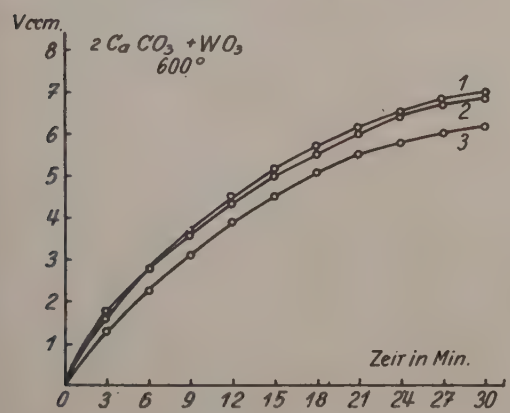


Fig. 13
Präparat 1 und 3 bzw. 4 bzw. 5.
Kurve 1: Präparat 3 2 Stunden lang bei 400° erhitzt.
Kurve 2: Präparat 4 2 Stunden lang bei 400° erhitzt.
Kurve 3: Präparat 5 2 Stunden lang bei 400° erhitzt.

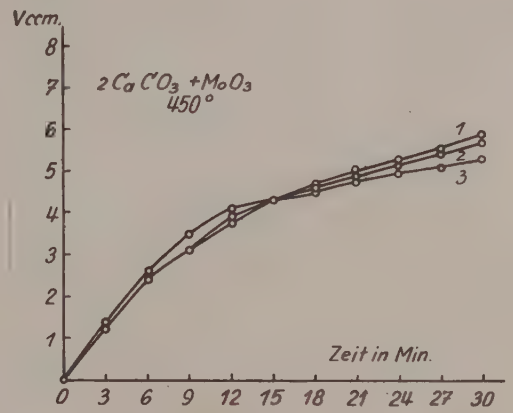


Fig. 14
Präparat 1 und 6 bzw. 7 bzw. 8.
Kurve 1: Präparat 6 2 Stunden lang bei 200° erhitzt.
Kurve 2: Präparat 7 2 Stunden lang bei 200° erhitzt.
Kurve 3: Präparat 8 2 Stunden lang bei 200° erhitzt.

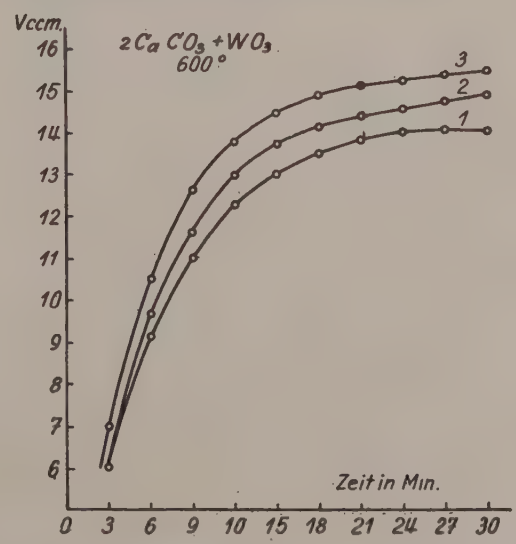


Fig. 15
Präparat 1 und 3.
Kurve 1: Präparat 3 4 Stunden lang bei 750° erhitzt, nur gemischt.
Kurve 2: Mischung in einem Stahlmörser kurze Zeit durch Schlagen zusammengepreßt.
Kurve 3: Mischung in einem Stahlmörser längere Zeit durch Schlagen zusammengepreßt.

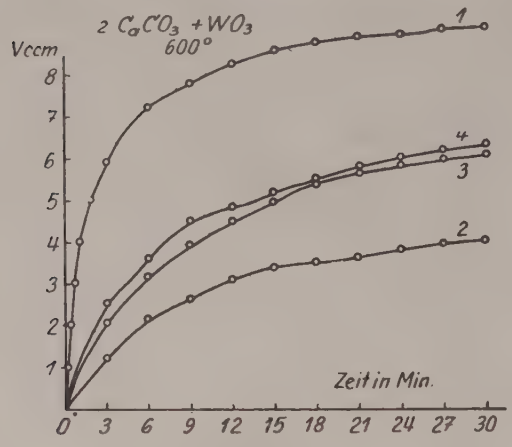


Fig. 16
Kurve 1: Präparat 1, in ursprünglicher Form, und 3 4 Stunden lang bei 450° erhitzt.
Kurve 2: Präparat 2 10 Minuten lang zerrieben und Präparat 3 4 Stunden lang bei 450° erhitzt.
Kurve 3: Präparat 2 40 Minuten lang zerrieben und Präparat 3 4 Stunden lang bei 450° erhitzt.
Kurve 4: Präparat 2 4 Stunden lang zerrieben und Präparat 3 4 Stunden lang bei 450° erhitzt.

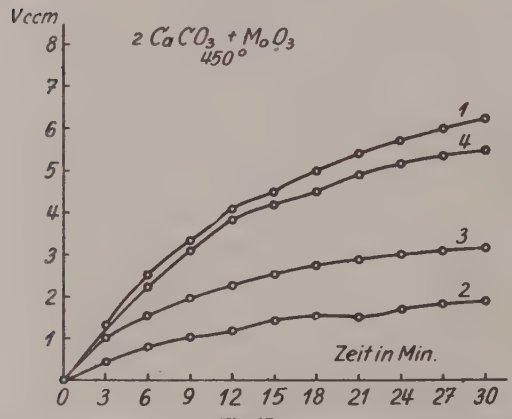


Fig. 17
Kurve 1: Präparat 1 und 6.
Kurve 2: Präparat 2 10 Minuten lang zerrieben und Präparat 6.
Kurve 3: Präparat 2 40 Minuten lang zerrieben und Präparat 6.
Kurve 4: Präparat 2 4 Stunden lang zerrieben und Präparat 6.

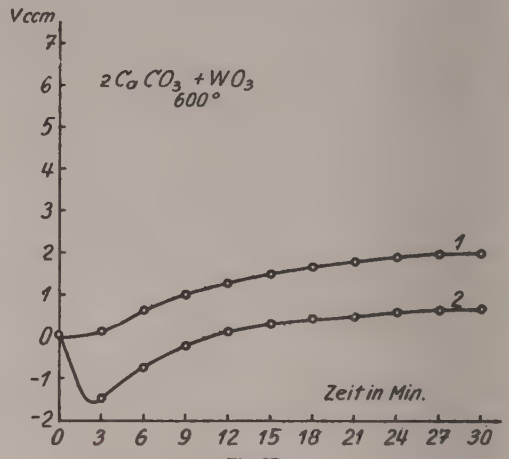


Fig. 18
Kurve 1: Präparat 2 2½ Stunden lang zerrieben und 12 Stunden lang bei 800° erhitzt und Präparat 3 10 Tage bei 600° erhitzt.
Kurve 2: Die Mischung ist mit Wasser 2 Tage lang auf 80° erhitzt und bei 130° getrocknet.

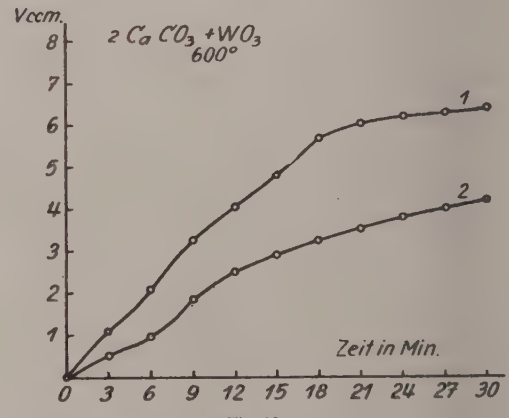


Fig. 19
Kurve 1: Präparat 2 2½ Stunden zerrieben und Präparat 3 2 Stunden auf 400° erhitzt.
Kurve 2: Präparat 2 2½ Stunden zerrieben und 24 Stunden auf 700° erhitzt und Präparat 3 2 Stunden auf 400° erhitzt.

Dieses soeben dargelegte Verhalten steht in vollkommener Übereinstimmung mit unseren im Abschnitt I und VII dargestellten Ergebnissen.

IX. Es wurde weiterhin untersucht, ob die verletzten Karbonat-Teilchen des isländischen Spates als metastabil mit WO_3 schneller reagieren.

Es wurden jedesmal 2 Versuche gemacht, nämlich die entsprechenden Mischungen in zwei Teile geteilt, und nur der eine Teil mit Wasser befeuchtet, eine bestimmte Zeit (z. B. 7 Tage) lang auf 80° erwärmt und dann trocknen gelassen.

Die in Fig. 18 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die teilweise Regenerierung der verletzten Karbonat-Teilchen auf den Verlauf der entsprechenden Reaktion keinen besonderen Einfluß hat, da die Kurven I und II, wenn man die im Anfang des Erhitzens stattgefundene Erniedrigung der Kurve II berücksichtigt, fast zusammenfallen.

Durch dieselben Ergebnisse haben wir bewiesen, daß die kleinere Geschwindigkeit des Verlaufes der Reaktion, bei welcher ein hoch (z. B. auf 800°) erhitztes $CaCO_3$ teilnimmt, sich nicht auf die verhältnismäßig vollkommene Befreiung des Präparates vom Wasser, sondern auf die entsprechende Alterung des Systems bei den Erhitzungsbedingungen zurückführen läßt.

Die mittleren Dimensionen der Teilchen der

verschieden lange zerriebenen Kristallpulver von isländischem Spat sind die folgenden:

Dauer der Zerreibung	Mittlere Dimensionen in μ
10 Min.	8,3
40 Min.	3,9
$2^1/_2$ Stdn.	2,65
4 Stdn.	1,3

X. Es wurde noch untersucht, ob die hoch und lange erhitzten isländischen Spatteilchen, als eines extrem langsam gewachsenen Kristallsystems, bedeutend rekristallisieren und dadurch eine Veränderung in der Geschwindigkeit der entsprechenden Reaktion beobachtet werden kann.

Die auf Fig. 19 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß in diesem Fall tatsächlich auch eine bedeutende Rekristallisation stattfindet, wobei das bei gewöhnlicher Temperatur — bei welcher das System entstanden ist — thermodynamisch stabile Verwachsungskonglomerat in ein anderes bei höherer Temperatur stabiles übergeht.

XI. Das niedriger als auf 450° erhitzte WO_3-Präparat verursacht in einer Mischung mit $CaCO_3$ im Gang der Kurve: Dauer des Erhitzens · Entwickeltes Volumen von CO_2 zuerst eine Erniedrigung, d. h. es verbindet sich eines der vorhandenen Gase mit dem System, in welchem die Reaktion verläuft.

Beim Erhitzen des WO_3-Präparates auf über 450° verschwindet die in Frage kommende Erniedrigung. Beim Befeuchten der Masse mit Wasser tritt diese Erniedrigung wieder auf (vgl. Kurve I und II, Fig. 18).

Die Ursache für diese Erniedrigung wurde von uns nicht ausführlich untersucht. Diese Erscheinung bedingt aber sicherlich den unregelmäßigen Gang der Kurve: Temperatur · Zusammenbacken, der von mir und Kolarow festgestellt wurde, wie auch die Erhöhung des Verlaufes der Erhitzungskurve für die Mischung von $CaCO_3$ und nicht erhitztem WO_3.

Deutung der erhaltenen Ergebnisse.

Die Ergebnisse meiner bisherigen Untersuchungen über die Reaktionen im festen Zustande und vor allen Dingen die, die in der vorliegenden Arbeit dargestellt sind, erhalten von meiner Theorie über den Bau der Realkristallsysteme ausgehend eine einfache Erklärung, nämlich:

1. Alle Reaktionen im festen Zustand verlaufen in der Tat zwischen den entsprechend erweichten oberflächlich liegenden Bestandteilen der an der Reaktion teilnehmenden festen Systeme.

Die Erweichung der in Frage kommenden oberflächlich liegenden Bestandteile ist für eine bestimmte Temperatur einerseits bei den verschieden festen Bindungen der Ecken, Kanten und Oberflächen nicht gleich, andererseits verändert sie sich verschieden für verschieden tiefliegende Schichten bzw. Punkte. Mit der Veränderung der Dimensionen der Elementarkriställchen, ihrer Orientierung, der Verunreinigungen des Systems usw. verändert sich auch der Grad dieser Erweichung für eine bestimmte Temperatur in verschieden starkem Maße.

Mit einer Erhöhung der Temperatur vergrößern sich allgemein die Gebiete und die Tiefe der Erweichung der verschiedenen oberflächlich liegenden Bestandteile des Systems, wobei von einer gegebenen Temperatur an die Erweichung einfach nachzuweisen ist.

Beim Schmelzen eines Realkristallsystems findet kein Sprung in dem Zustand der erweichten, oberflächlich liegenden Bestandteile statt, sondern bei allmählicher Erhöhung der Temperatur setzt eine allmähliche Erweichung dieser Bestandteile ein. Der beobachtete Sprung bei dem Vorgang des Schmelzens und der Kristallisation entsteht dadurch, daß die Masse der verwachsenen Elementarkriställchen bei dem Gleichgewichtszustande ca. 1000mal größer ist als die der freien.

Das Schmelzen setzt dabei selbstverständlich an den äußeren Gebieten der Realkristallsysteme ein.

Da die Elementarkriställchen aller Realkristallsysteme eine gewisse Stabilität besitzen, so müssen die Reaktionen im festen Zustande „Blöckchen nach Blöckchenweise" verlaufen, und das neue Produkt auch „Blöckchen nach Blöckchen" aufgebaut sein.

2. Die meßbare Erweichung der oberflächlich liegenden Bestandteile der ursprünglichen Kristallpulver, z. B. im System $CaCO_3 \cdot WO_3$, bestimmt einerseits die Rekristallisation der entsprechenden Kristallsysteme, wobei jede Komponente sich dem Gleichgewichtszustande bei den neuen Bedingungen (z. B. höhere Temperatur) nähert, liefert andererseits aber auch die Möglichkeit für eine Diffusion der beiden Komponenten ineinander. Dank des Prozesses dieser Rekristallisation vergrößert sich die Möglichkeit einer Berührung der Teilchen beider Kristallsysteme und dadurch auch die Möglichkeit einer vollkommeneren bzw. schnelleren Reaktion zwischen ihnen.

3. Falls die Reaktionen zwischen pulverförmigen Kristallarten ausschließlich zwischen ihren oberflächlich liegenden Bestandteilen verlaufen, so müssen die z. B. in dieser Arbeit untersuchten, isotherm verlaufenden Reaktionen streng genommen nicht in ihrer ganzen Masse isotherm vor sich gehen, da die Gebiete, in welchen die Reaktion tatsächlich verläuft, dank des thermischen Effektes der Reaktion höher erhitzt sein

müssen als die Gebiete, in welchen die bereits miteinander reagierten, oberflächlich liegenden Bestandteile sich auf Kosten des Inneren der Elementarkriställchen regenerieren, welche Regenerierung immer endotherm verläuft. Der Unterschied der beiden Temperaturen kann in diesen Fällen ziemlich groß werden. Eine einfache Berechnung zeigt, daß sogar die Veränderungen in den oberflächlich liegenden Bestandteilen eines Realkristallsystems von genügend großen thermischen Effekten begleitet sind[10]).

Falls man als geschmolzenen Zustand der oberflächlich liegenden Bestandteile denjenigen annimmt, bei welchem dieselben die Viskosität der flüssigen Makrophase besitzen, so könnten nach dem soeben Gesagten in vielen Makrosystemen, in welchen eine Reaktion im festen Zustand isotherm verläuft, für eine kurze Zeit bestimmte Mikrobereiche ihrer oberflächlich liegenden Bestandteile in der Tat über die „Schmelztemperatur" der entsprechenden Komponente erhitzt sein.

4. Bei allen von mir auf den Gang der Erhitzungskurve untersuchten Systemen, in welchen $CaCO_3$ eine der beiden Komponenten ist — mit Ausnahme von einem System, nämlich der Mischung $CaCO_3$ · unerhitztem WO_3 — verursacht die Berührung der zweiten Komponenten zu $CaCO_3$ dank der Übertragung eine Erhöhung des Dissoziationsdruckes der ganzen Masse des Systems

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2.$$

Die Zersetzung beginnt und verläuft in diesem Falle zweifellos von den bereits genügend erweichten oberflächlich liegenden Bestandteilen der $CaCO_3$-Verwachsungskonglomerate aus. Das Wesen der Übertragung kann dabei darin bestehen, daß aus dem berührenden festen Stoffe Ionen bzw. Elektronen sich abtrennen und in den oberflächlich liegenden Bestandteilen der $CaCO_3$-Verwachsungskonglomerate auflösen.

Das experimentelle Material über die Frage der von mir zum erstenmal festgestellten „Übertragung" ist bis jetzt noch ziemlich klein, um damit eingehendere Betrachtungen über diese Übertragung anstellen zu können. Immerhin spielen die Erscheinungen des „Übertragens" beim Verlauf der Reaktionen im festen Zustand eine besonders große Rolle[11]).

5. Der von mir zum erstenmal festgestellte Einfluß der Gasumgebung auf den Verlauf der Reaktionen im festen Zustand kann analog erklärt werden, wie die „Übertragung", von der soeben die Rede war. Die verschiedenen Gase besitzen eine eigene Auflösungsfähigkeit in den verschiedenen, oberflächlich liegenden Bestandteilen der Realkristallsysteme. Die so entstandenen neuen oberflächlichen Bestandteile stehen unter sonst gleichen Bedingungen des Systems in einem neuen Gleichgewichtszustande und gehen daher auch mit ihrer eigenen Geschwindigkeit nach dem letzteren.

6. Die umkehrbare Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit der höher und niedriger erhitzten $CaCO_3$-Systeme stellt einen neuen Beweis dafür dar, daß die Veränderungen in einem Realkristallsystem bei höherem und niedrigerem Erhitzen um einen Gleichgewichtszustand herum verlaufen.

7. Die schnellen Reaktionen im festen Zustand, an welchen BaO und SrO teilnehmen, verlaufen unter Teilnahme von typisch geschmolzenem $Ba(OH)_2$ bzw. $Sr(OH)_2$, die immer die inneren und besonders die äußeren Oberflächen beider Oxyde bedecken.

Falls der Verlauf dieser Reaktionen sich nur aus der Erweichung der oberflächlich liegenden Bestandteile der BaO- und SrO-Realkristallsysteme bestimmen würde, so müßte bei niedrigeren Temperaturen als 360° z. B. 320° für BaO-Systeme die Reaktion noch genügend schnell verlaufen. Meine Versuche mit BaO · $CaCO_3$-Mischungen haben aber gezeigt, daß dies nicht der Fall ist.

Die Reaktionen, in welchen BaO und SrO teilnehmen, beginnen verhältnismäßig schnell in der Gegend von 360 bzw. 450° zu verlaufen, wo das Eutektikum der $Ba(OH)_2$- und $Sr(OH)_2$-Systeme liegt.

Die Erweichung der oberflächlich liegenden Bestandteile der $Ba(OH)_2$- und $Sr(OH)_2$-Systeme bei niedrigeren Temperaturen könnte einen schnellen Verlauf der Reaktion in der ganzen Masse nicht verursachen, da die Menge der beiden Hydroxyde in den gebrauchten Oxyden zu klein ist.

Zusammenfassung.

Es wurden in dieser Arbeit meine Vorstellungen über das Wesen des Verlaufs der Reaktionen im festen Zustande experimentell bestätigt. Diese Bestätigung stellt neue Beweise der Grundlage meiner Theorie über den Bau der Realkristallsysteme dar.

[10]) D. Balarew, Kolloid-Z. 99, 77 (1942).
[11]) D. Balarew, Kolloid-Z. 88, 170 (1939).

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld.

Über Diffusionsgleichungen, ihre modellmäßige Darstellung und über Diffusionsversuche an Kieselgelen, I.

Theorie des Modells und Anwendung auf die Diffusion im unendlichen Raum.

Von Alfred Dobrowsky (Köln). (Eingegangen am 22. Februar 1943)

Inhalt.

I. Allgemeine Betrachtungen über die Diffusion 87
II. Vektoranalytische Ableitung der Diffusionsgleichung 87

1. Fall: Df.strömung einer momentan aufgebrachten Masse in einem zweiseitig unendlichen Df.raum*).

$t < 0$	$s = 0$	$s = 0$	$s = 0$
$t = 0$	$s = 0$	$s = 1$	$s = 0$
$t = \infty$	$s = 0$	$s = 0$	$s = 0$

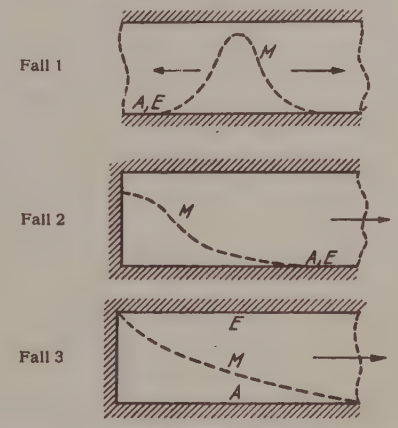
2. Fall: Df.strömung einer momentan aufgebrachten Masse in einem einseitig unendlichen Df.raum.

$t < 0$	$s = 0$	$s = 0$
$t = 0$	$s = 1$	$s = 0$
$t = \infty$	$s = 0$	$s = 0$

3. Fall: Df. in einem einseitig unendlichen Df.raum, dessen Endfläche auf konst. Konzentration gehalten wird.

$t < 0$	$s = 0$	$s = 0$
$t = 0$	$s = 1$	$s = 0$
$t = \infty$	$s = 1$	$s = 1$

III. Ein hydraulisches Diffusionsmodell 88
a) Theoretische Grundlagen 88
b) Praktische Ausführung 90
IV. Eine graphische Methode zur Lösung der Diffusionsgleichung 91
V. Behandlung spezieller Fälle 92



Einige Bemerkungen über das Gaußsche Fehlerintegral und das Galtonsche Brett 95

I. Allgemeine Betrachtungen über die Diffusion.

Unter dem Begriff der Diffusion (Df.) versteht man bekanntlich den spontan sich vollziehenden Ausgleich der Konzentrationen. Kinetisch ist der Vorgang so zu deuten: Die Bewegung der einzelnen Moleküle ist völlig regellos, keine Richtung wird bevorzugt. Betrachten wir zwei nahe gelegene Stellen verschiedener Molekülkonzentrationen, so ist an beiden Stellen für jedes Einzelteilchen jede Bewegungsrichtung gleich wahrscheinlich. Es ist also für ein einzelnes Molekül die Bewegung zu Stellen hoher Konzentration ebenso wahrscheinlich wie zu Stellen niedriger Konzentration. Da aber die Zahl der Moleküle an Stellen hoher Konzentration größer ist als an anderen, so ist, im ganzen gesehen, die Bewegung von Molekülen von Orten hoher Konzentration zu solchen niedriger ein häufigerer und wahrscheinlicherer Vorgang als der umgekehrte. Diese Vorstellung stammt von Einstein (1905) und wurde später von ihm[1]) und von v. Smoluchowski[2]) mathematisch begründet. Die Df. ist also eine Folge der Brownschen Bewegung, sobald die Konzentration nicht an allen Orten die gleiche ist. Molekülarkinetisch genügt zur Erklärung die Brownsche Bewegung (ein mikromolekularer Vorgang), und es ist überflüssig, ihre makroskopische Folge, nämlich den osmotischen Druck, als thermodynamische Größe zur Erklärung der Df. einzuführen. Die Df. ist ein irreversibler Vorgang.

*) Das Konzentrationsfeld ist zu Anfang (A), mitten im Versuch (M) und im Endzustand (E) schematisch dargestellt. Die Konzentration ist hierbei als Ordinate gezeichnet. Die schraffierten Ränder geben die nicht permeable Begrenzung des Df.raumes wieder. Die Konzentrationsverhältnisse an den Endflächen sind zu drei verschiedenen Zeiten angeschrieben, vor Beginn des Versuches ($t < 0$), im Moment des Beginnes ($t = 0$) und nach Ablauf des Df.vorganges ($t = \infty$).

II. Vektoranalytische Ableitung der Diffusionsgleichung.

Im folgenden sei im Hinblick auf das weiter unten beschriebene hydraulische Diffusionsmodell,

[1]) A. Einstein, Z. Elektrochem. **14**, 235 (1908).
[2]) M. v. Smoluchowski, Ann. Physik **21**, 756 (1906).

abweichend von der in der chemischen Literatur üblichen Darstellung, eine Ableitung der Df. gesetze auf vektoranalytischem Weg gegeben.

Die Konzentration des dfd. Stoffes im Volumelement $d\tau$ ist (Fig. 1)

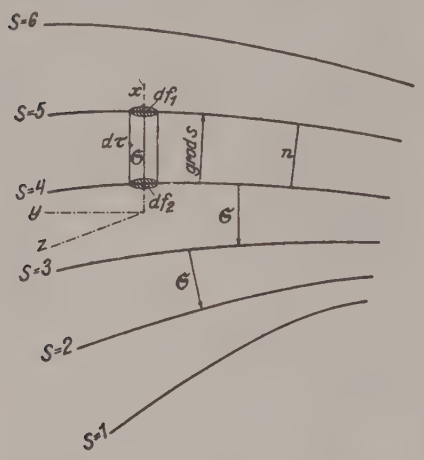


Fig. 1. Die Diffusionsströmung vektoranalytisch betrachtet.

$$(1) \qquad s = \frac{dm}{d\tau}.$$

s ist ein Skalar. Im skalaren Feld der s-Werte gibt der jedem Punkt zugeordnete Gradient das Konzentrationsgefälle an. Der Df.strom $\mathfrak{S}$, die Stromdichte der Df., ist als Vektor aufzufassen und dem negativen Gradienten gleichzusetzen.

$$(2) \qquad \mathfrak{S} = -\operatorname{grad} s = -\frac{ds}{dn} = -\left(\frac{\partial s}{\partial x} + \frac{\partial s}{\partial y} + \frac{\partial s}{\partial z}\right).$$

Negativ ist der Gradient deswegen zu nehmen, weil seine Richtung definitionsgemäß von niederen skalaren Werten zu höheren weisen muß, der Df.strom dagegen von Stellen höherer Konzentration zu solchen niedriger fließt.

Die zeitliche Massenänderung im Elementarvolumen $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$, das vom Df.vektor durchströmt wird, können wir am einfachsten berechnen, indem wir die Differenz der durch die Oberfläche einströmenden und ausströmenden Masse bilden.

$$(3) \qquad \frac{\partial m}{\partial t} = (\mathfrak{S}_1 - \mathfrak{S}_2) \cdot df.$$

Nach dem Gaußschen Satz zur Verwandlung eines Oberflächenintegrals in ein Volumintegral erhalten wir

$$(4) \qquad \frac{\partial m}{\partial t} = \operatorname{grad} s \cdot df = \operatorname{div} \mathfrak{S}\, d\tau$$

und somit

$$(5) \qquad \frac{\partial \frac{\partial m}{\partial \tau}}{\partial t} = \frac{\partial s}{\partial t} = \operatorname{div} \operatorname{grad} s = \Delta s.$$

Schreiben wir den Laplaceschen Operator in Koordinaten

$$(6) \qquad \Delta s = \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 s}{\partial z^2}$$

und legen die Df.richtung in die x-Achse, (wobei $\frac{\partial^2 s}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 s}{\partial z^2} = 0$ wird), so erhalten wir sofort die bekannte Df.gleichung

$$(7) \qquad \frac{\partial s}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 s}{\partial x^2},$$

wobei D eine für jede dfd. Substanz charakteristische Konstante ist.

Dimensionen:

$$(8) \qquad \begin{cases} [s] = \dfrac{m}{\tau} = m l^{-3} \\ [\mathfrak{S}] = [\operatorname{grad} s] = m l^{-4} \\ [\Delta s] = m l^{-5} \\ [D] = l^2 t^{-1} \end{cases}$$

Für den speziellen Fall der stationären Strömung gilt

$$\Delta s = 0,$$

wobei die Konzentrationen trotz der Strömung überall und immer gleich bleiben. Nirgends kommt es zu einer Anreicherung oder Verarmung an dfd. Substanz. Dieser Zustand der stationären Strömung wird dann erreicht, wenn auf zwei beliebigen Niveauflächen bestimmte Konzentrationen künstlich aufrechterhalten werden, z. B. wenn das eine Ende eines Df.raumes mit einer gesättigten Lösung der dfd. Substanz in Verbindung steht, während das andere Ende in fließendes Wasser taucht. Selbstverständlich ist in der obigen Formel auch der Fall mit inbegriffen, daß nach einem vollzogenen Konzentrationsausgleich keine Strömung mehr stattfindet.

III. Ein hydraulisches Diffusionsmodell.

Bevor wir uns mit einigen speziellen Df. vorgängen befassen, möchte ich zunächst ein hydraulisches Diffusionsmodell (Fig. 2) beschreiben, das den Verlauf verschiedener Df.vorgänge bei gegebenem Anfangszustand ohne jede Rechnung zu verfolgen gestattet.

a) Theoretische Grundlagen.

Nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz ist der Druckabfall einer ein Rohr durchströmenden Flüssigkeit der ersten Potenz der Geschwindigkeit proportional. Vorausgesetzt ist hierbei, daß die Strömung laminar sei. Betrachten wir nun die Strömungsverhältnisse in einem der vertikalen Rohre des Modells (Fig. 3).

Bei gleichen Querschnitten gilt für die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit dv im Querschnitt q und die Niveauänderung dh die Beziehung

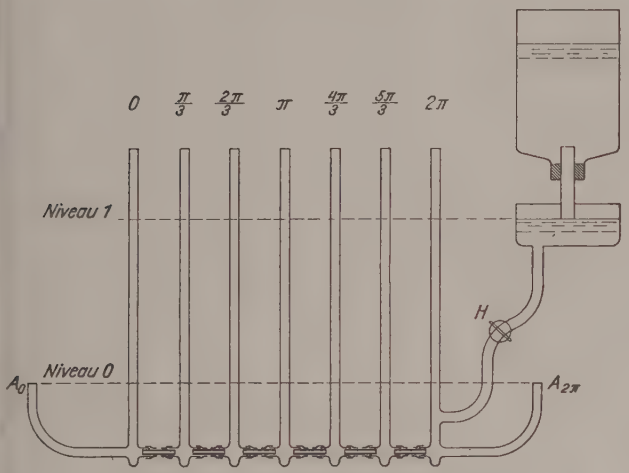


Fig. 2a. Das hydraulische Diffusionsmodell, schematisch.

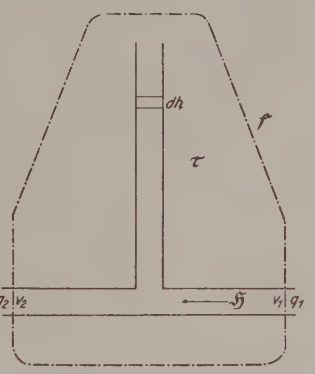


Fig. 3. Strömungsverhältnisse in einem Element des hydraulischen Modells.

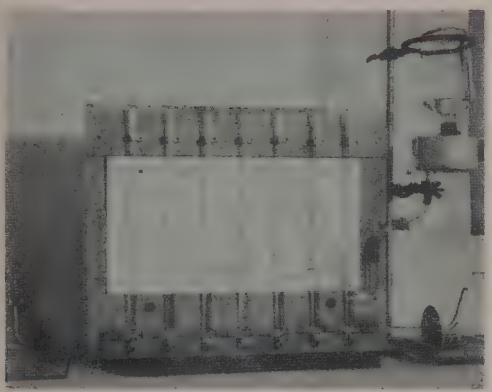


Fig. 2b. Das hydraulische Diffusionsmodell (Lichtbild).

$$\frac{\partial h}{\partial t} = q \cdot dv. \tag{9}$$

Sind die Querschnitte ungleich, nämlich f im horizontalen Rohr und F im vertikalen Rohr, so wird das aufgestaute Volumen

$$dV = F \cdot dh \tag{10}$$

und

$$\frac{\partial V}{\partial t} = f \frac{\partial v}{\partial x} = f \operatorname{grad} v. \tag{11}$$

Um diesen Betrag fließt mehr Flüssigkeit zu als ab. Der Querschnitt f liegt in der y—z-Ebene, so daß man auch schreiben kann

$$\frac{\partial V}{\partial t} = dy\,dz \operatorname{grad} v. \tag{12}$$

Nach dem Satz von Gauß ist

$$\frac{\partial V}{\partial t} = dx\,dy\,dz \frac{\partial \operatorname{grad} v}{\partial x} = d\tau \cdot \operatorname{div} \operatorname{grad} v, \tag{13}$$

so daß man unter Benutzung von (10)

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{d\tau}{dF} \operatorname{div} \operatorname{grad} v = K \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \tag{14}$$

oder

$$\frac{\partial h}{\partial t} = K \cdot \Delta v \tag{15}$$

erhält.

Da zwischen der Geschwindigkeit der Niveauänderung und der Durchflußgeschwindigkeit nach (9) Proportionalität besteht, so folgt

$$\frac{\partial h}{\partial t} = K \cdot \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}, \tag{16}$$

eine Formel, die mit (7) identisch ist. Auch hier hat die Konstante die Dimension

$$[l^2 t^{-1}].$$

Wir können in (16) der beiderseits auftretenden Größe h an Stelle der Bedeutung der Niveauänderungsgeschwindigkeit ebenso die der Niveauhöhe geben.

Für den stationären Zustand ist dann

$$K \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = 0 \quad \text{und daher} \quad K \frac{\partial h}{\partial x} = A$$

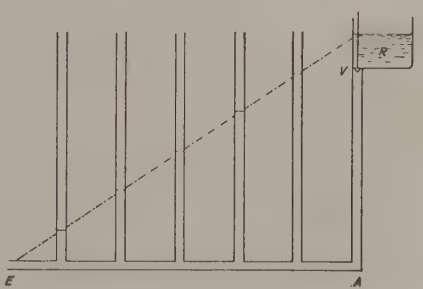


Fig. 4. Lineares Niveaugefälle im hydraulischen Modell.

und

$$Kh = Ax + B.$$

Die Steighöhe h ist in diesem Fall dann

$$h = \frac{A}{K}x + \frac{B}{K}, \tag{17}$$

also eine lineare Funktion des Abstandes vom Rohrende, ganz in Übereinstimmung mit dem bekannten Experimentalversuch (Fig. 4).

b) Praktische Ausführung.

Wir sehen also, daß Flüssigkeitsbewegungen angebbar sind, die sich nach der für die Df. geltenden Differentialgleichung vollziehen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit einer modellmäßigen Darstellung.

In dem aus sieben Rohrelementen zusammengesetzten Modell (Fig. 2a und 2b) entspricht die Niveauhöhe der Flüssigkeit der Konzentration der dfd. Substanz, die Länge des Modells der Schichtdicke des Df.raumes. Wie später hervorgehoben wird, ist es aus mathematischen Gründen angezeigt, die Länge des Df.raumes gleich 2π zu setzen.

Im Modell wurden im Abstand von je 60 mm sieben Glasröhren von 9,70 mm lichter Weite durch die angeschmolzenen seitlichen Stutzen durch 50 mm lange Glaskapillaren von 1,85 mm lichter Weite untereinander verbunden. Die vertikalen Rohre sind so weit und die Strömungsgeschwindigkeiten daher so gering, daß die Drucke an den Enden der Kapillaren genau dem hydrostatischen Druck entsprechen, da die Reibungskräfte zu vernachlässigen sind.

Wie aus der Figur ersichtlich, können die Außenrohre mit Ausläufen von großem Querschnitt (A_0, $A_{2\pi}$) verbunden werden, die infolge des widerstandslosen Abströmens zur Einstellung des Nullniveaus (oder der Versinnbildlichung der konstanten Konzentration Null am Ende des Df. raumes) dienen können. Am besten bewähren sich hierbei senkrecht stehende Röhren, da waagrecht endigende bei größerem Durchmesser nicht vollaufen und daher keine präzise Einstellung ermöglichen.

Um ein bei manchen Versuchen gefordertes konstantes Niveau an der Endröhre einzustellen, trägt diese einen durch H absperrbaren Niveauregler F. Die Röhren sind oben und unten auf einer Auflage von Holzfaserstoffplatten mit Schellen montiert, so daß sich unter ihren mittleren Teil Diagramme im Format 200×360 mm nach Fig. 12 schieben lassen.

Die Massenbeschleunigungen der Flüssigkeit müssen klein bleiben, so daß die Erreichung des Endzustandes nicht nur aperiodisch, sondern sehr stark gedämpft erfolgt. Auch muß die Einstellzeit eine hinreichend lange sein, um bequem beobachten zu können.

Beiden Forderungen wird man durch Wahl einer viskosen Flüssigkeit gerecht.

Als Füllung diente ein Glyzerin—Wasser-Gemisch der Wichte $\delta = 1{,}1465/20^0$, dessen dynamische Viskosität mit dem Höppler-Viskosimeter zu $\eta = 9{,}38\ cP$ (20^0) gemessen wurde. Die kinematische Viskosität ist daher

$$\nu = \frac{\eta}{\delta} = 8{,}19\ \text{cSt}\ (20^0).$$

Die Reynoldsche Zahl

$$Re = \frac{v \cdot d}{\nu}$$

ergibt sich für die Strömung durch die schon erwähnten Kapillaren vom Durchmesser d in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit v zu $Re = 2{,}26\,\nu$. Bei der Glätte der Glaskapillaren kann man für $Re < 2000$ laminare Strömung annehmen, die ja die theoretische Voraussetzung für die Gültigkeit der abgeleiteten Strömungsgesetze bildet.

Als Grenzgeschwindigkeit in den Kapillaren erhält man danach etwa 885 cm/Sek. oder einen Flüssigkeitsdurchgang von 23,6 ccm/Sek., was erheblich unter der Wirklichkeit zurückbleibt und die laminare Strömung im Modell beweist.

Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Viskosität müssen die Versuche, wenn sie zeitlich vergleichbare Werte ergeben sollen, bei derselben Temperatur ausgeführt werden. Was im Df.vorgang die Df.konstante ist (von der ja die Schnelligkeit der Ausbreitung abhängt), das ist im

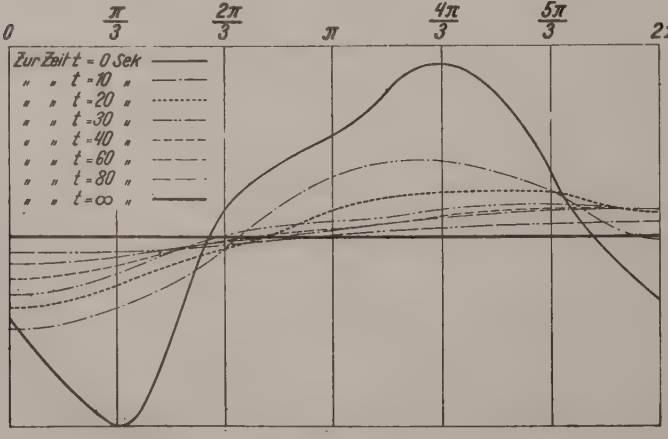


Fig. 5. Diffusionsproblem, gelöst durch das hydraulische Modell.

Modell die Fluidität, das ist der reziproke Wert der Viskosität.

Im folgenden werden die einzelnen Df.vorgänge auch modellmäßig gelöst werden.

Zur Veranschaulichung der Arbeitsweise möge ein einzelner, absichtlich etwas komplizierterer Fall durch das Modell gelöst werden: In einer Schicht der Dicke 2π (Fig. 5) herrsche zur Zeit $t = 0$ die aus der Figur ersichtliche Konzentrationsverteilung. Eine derartige Verteilung könnte sich z. B. in einer Schicht vorfinden, die aus einem unregelmäßigen Körper herausgeschnitten wurde, der in einer Lösung einer diffundierenden Substanz gelegen hatte. Wie verläuft nun die Diffusion in der sich selbst überlassenen Schicht? In welcher Weise gleichen sich die Konzentrationen aus?

Zur Lösung teilt man den Df.raum in sechs Teile und mißt die Konzentration in den erhaltenen sieben Abszissen. Diesen sieben Konzentrationen entsprechen im Modellversuch sieben Niveauhöhen. Dem gefundenen Konzentrationsmaximum und Konzentrationsminimum teilt man das Niveau 1 und 0 zu.

Zur praktischen Ausführung füllt man alle Röhren und verschließt sie durch aufgesetzte Stopfen. Man öffnet nun A_0 (Fig. 2) und läßt aus den einzelnen Röhren durch Lüften der Stopfen so viel Flüssigkeit austreten, als der jeweiligen Ordinate entspricht, und verschließt sogleich wieder, zum Schluß auch A_0. Das Modell ist jetzt startbereit. Man entfernt zugleich alle Stopfen, und nun beginnt der Ausgleichsvorgang in der auf Fig. 5 dargestellten Weise.

Wollte man diesen Df.vorgang berechnen, so müßte man zunächst durch harmonische Analyse aus der gefundenen Konzentrationsverteilung eine Fouriersche Reihe bilden, aus der man die Koeffizienten der partikulären Integrale gewinnen könnte, die nach den gegebenen Anfangs- und Randbedingungen eine Lösung der Differentialgleichung (7) darstellen.

IV. Eine graphische Methode zur Lösung der Diffusionsgleichung.

Hier mag die Bemerkung eingeschoben werden, daß die partielle Differentialgleichung der Df. auch auf rein graphischem Wege lösbar ist. Das Verfahren hierfür ist erstmalig von Ernst Schmidt, Danzig, in der August-Föppl-Festschrift[3]) auf Wärmevorgänge angewendet worden. Da dieses originelle und einfache Verfahren viel zuwenig bekannt ist, möchte ich hier seine Anwendung zur Lösung der Df.gleichung vorführen.

Zunächst denken wir uns den Df.raum durch eine beliebige Anzahl paralleler Schnittflächen in Abschnitte der Dicke Δx zerlegt (Fig. 6). Ist die Konzentration s im Anfangszustand t_0 als Funktion von x gegeben,

18) $$s_0 = f(x),$$

so tragen wir die mittleren Konzentrationen der einzelnen Abschnitte in das x, s-Diagramm ein und verbinden die erhaltenen Punkte. Da wir also nicht mit

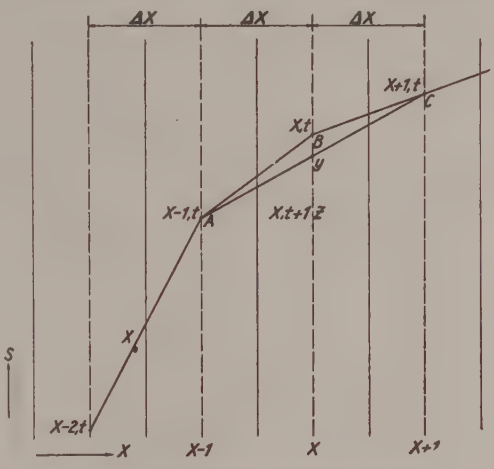


Fig. 6. Zur graphischen Differenzenmethode.

Differentialen, sondern mit Differenzen Δx rechnen, erhalten wir keine stetige Kurve, sondern eine unstetige Punktverbindung. Die Steigung in x ergibt sich als Differenzenquotient zu

(19) $$\left(\frac{\Delta s}{\Delta x}\right)_+ = \frac{s_{x+1,t} - s_{x,t}}{\Delta x}$$

und

(20) $$\left(\frac{\Delta s}{\Delta x}\right)_- = \frac{s_{x,t} - s_{x-1,t}}{\Delta x},$$

je nachdem, ob nach vorn oder hinten genommen.

Als zweite Ableitung gilt in x somit

(21) $$\frac{\Delta^2 s}{(\Delta x)^2} = \frac{1}{\Delta x}\left[\left(\frac{\Delta s}{\Delta x}\right)_+ - \left(\frac{\Delta s}{\Delta x}\right)_-\right] = \frac{s_{x+1,t} - s_{x-1,t} - 2x,t}{(\Delta x)^2}.$$

Damit haben wir, wenn wir noch mit der Konstante D multiplizieren, die rechte Seite unserer Df.gleichung

$$\frac{\partial s}{\partial t} = D\frac{\partial^2 s}{\partial x^2}$$

in eine Differenzgleichung umgeformt. Zur Umwandlung der linken Seite denken wir uns auch den Zeitablauf in merklich großen Schritten Δt vollzogen. Im Orte x möge nach der Zeit Δt der Zustand $s_{x,t+1}$ herrschen; dann gilt

(22) $$\frac{\Delta s}{\Delta t} = \frac{s_{x,t+1} - s_{x,t}}{\Delta t},$$

worauf wir die Df.gleichung in Differenzen schreiben können:

(23) $$s_{x,t+1} - s_{x,t} = D\frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \cdot 2\left(\frac{s_{x+1,t} - s_{x-1,t}}{2} - s_{x,t}\right),$$

oder in Strecken, wenn wir von Z an zählen:

(24) $$\overline{BZ} = D\frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \cdot 2\left(\overline{YZ} - \overline{BZ}\right) = 2D\frac{\Delta t}{(\Delta x)^2}\overline{BY}.$$

[3]) E. Schmidt in Föppl-Festschrift, Beiträge der Technischen Mechanik und Technischen Physik (Berlin 1924); siehe auch: H. Gröber und S. Erk, Die Grundgesetze der Wärmeübertragung (Berlin 1933).

Jetzt kommt der entscheidende Schritt: Machen wir nämlich den Faktor

$$\frac{2D \cdot \Delta t}{(\Delta x)^2} \tag{25}$$

gleich 1, dann wird $\overline{BZ}$ gleich $\overline{BY}$, d. h. der Punkt Z geht in den Punkt Y über. Unter dieser Voraussetzung erhalten wir also durch Verbindung der benachbarten Punkte des t-Linienzuges stets die der Zeit $t + \Delta t$ entsprechenden Punkte. Da sich das Verfahren beliebig fortsetzen läßt, können wir nach Festlegung der räumlichen und zeitlichen Intervalle das allgemeine Df.problem graphisch erledigen.

Als Beispiel lösen wir die Aufgabe, die Df. strömung zu ermitteln, die sich in einer Schicht der Dicke $A — G$ und der anfänglichen Konzentrationsverteilung s_0 (oberster Linienzug) nach Fig. 7 einstellt, wenn das linke Ende dauernd auf der Konzentration Null, das rechte auf der Konzentration 1 gehalten wird.

Die Reihenfolge der zu ziehenden Linien wird das Verfahren am besten erläutern:
Man zieht:

0 — C 0[4]),	wodurch	gefunden	wird	B 1
B 0 — D 0	„	„	„	C 1
C 0 — E 0	„	„	„	D 1
D 0 — F 0	„	„	„	E 1
E 0 — 1	„	„	„	F 1

ferner:

0 — C 1,	wodurch	gefunden	wird	B 2
B 1 — D 1	„	„	„	C 2 usw.
bis: E 3 — 1	„	„	„	F 4.

Da sich bei zunehmendem Ausgleich die Linien zu dicht zusammendrängen, ist es in vorliegendem Beispiel schon von $t = 4$ an zweckmäßig, das räumliche Intervall auf das Doppelte zu vergrößern, d. h.

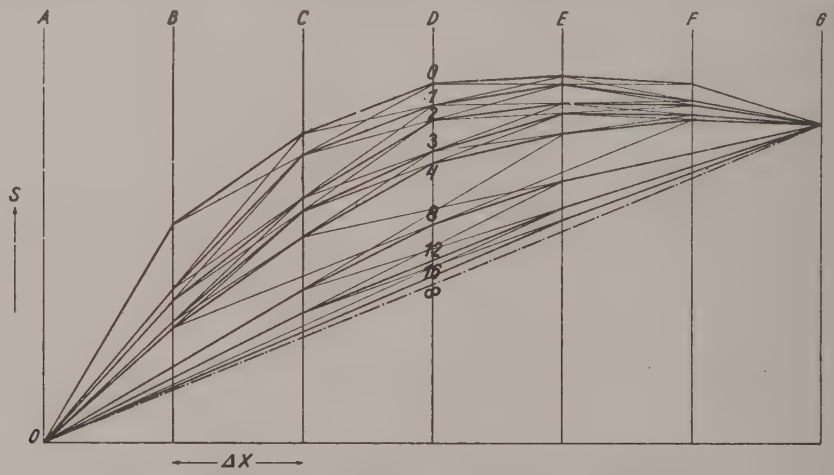


Fig. 7. Diffusionsproblem, graphisch gelöst durch die Differenzenmethode.

die Zahl der Abschnitte von sechs auf drei zu verringern und somit nur die Ordinaten in A, C, E und G in analoger Weise zur weiteren Konstruktion zu berücksichtigen. Durch die Verdoppelung der räumlichen Schritte vervierfachen sich nach Formel (25) die zeitlichen Schritte.
Man zieht:

0 — E 4,	wodurch	gefunden	wird	C 8,
B 4 — F 4	„	„	„	D 8 usw.

V. Behandlung spezieller Fälle.

Fall 1. Diffusionsströmung einer momentan aufgebrachten Masse in einem zweiseitig unendlichen Df.raum.

Unendlich lang ist hier in dem Sinne gemeint, als sich am entfernten Ende des Df.raumes keine merkbare Konzentration einstellen darf, denn andernfalls würde sich die an der Endfläche reflektierte Df.strömung der ursprünglichen Strömung überlagern. Die Vorgänge können also nur bis zu einem Zeitpunkt verfolgt werden, an dem die dfd. Substanz am Ende des Df.raumes noch nicht praktisch nachweisbar ist.

Die Berechnung ist für diesen Fall einfach und führt auf das Gaußsche Wahrscheinlichkeitsintegral.

Wird die Masse M zur Zeit $t = 0$ am Ort $x = 0$ aufgebracht, dann wird die Konzentration

$$s = \frac{M}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \tag{26}$$

Da man aus mathematischen Gründen die Voraussetzung macht, die gesamte Masse momentan im Punkt $x = 0$ aufzubringen, so wird die Konzentration in diesem Punkt zur Zeit $t = 0$ rechnungsmäßig unendlich hoch.

Modellversuch: Man nimmt, um den Versuch gut beobachten zu können, eine viskose

[4]) Unter C 0 ist der Schnittpunkt der Ordinate in C mit der für die Zeit 0 geltenden Konzentrationskurve gemeint.

Flüssigkeit, wie z. B. Rizinusöl (etwa 1000 $cP/20^0$) oder Triäthanolamin (890 $cP/20^0$) und füllt bei offenen Röhren und verschlossenen Ausläufen die Rohre über H bis zum Niveau auf. Sodann verschließt man das mittlere Rohr π mit einem Stopfen und läßt die seitlichen Rohre über die Ausläufe auf das Niveau 0 abfließen. Nun ist das Modell startbereit. Nach dem Entfernen des Stopfens von Rohr π setzt dann der Ausgleichsvorgang nach Fig. 8 ein.

Die Fläche, die zwischen einer Kurve und der x-Achse liegt, ist konstant und gleich M.

Diese charakteristische Eigenschaft kommt im Modell sehr klar zum Ausdruck; die im mittleren Rohr stehende Flüssigkeit verteilt sich wohl allmählich auf die anderen Röhren, aber immer muß die Summe aller Niveauhöhen gleich sein der anfänglichen Niveauhöhe im mittleren Rohr. Damit hängt auch zusammen, daß die Darstellungsmöglichkeit des Vorganges zeitlich begrenzt ist und nur bis zu dem Stadium verfolgt werden kann, in dem die äußersten Röhren einen merkbaren Niveauanstieg erfahren haben. Zur vollständigeren Wiedergabe würde ein längeres Modell notwendig sein; aber auch im beschriebenen Modell läßt sich das charakteristische Ansteigen und Fallen des Niveaus in den Röhren verfolgen. Die nähere Berechnung dieser Vorgänge geht aus dem folgenden Abschnitt hervor, in dem die einseitige Df.strömung behandelt wird, wobei sich nur eine Konstante ändert.

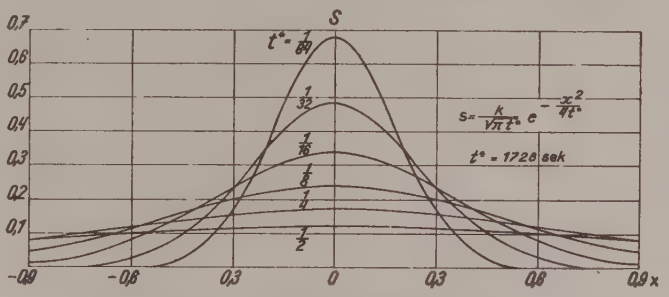


Fig. 8. Diffusion im zweiseitig unendlichen Raum.

Fall 2. Einseitiges Abströmen einer momentan aufgebrachten Substanzmenge im einseitig unendlichen Df.raum.

Die Konzentration ist infolge der einseitigen Diffusion die doppelte wie im Fall 1 und daher

$$s = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \tag{27}$$

Der Df.vorgang ist für $D = 1$ und $M = 1$ in Fig. 9 dargestellt. Stets liegt das Konzentrationsmaximum

$$s_{max} = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \tag{28}$$

an der Endfläche ($x = 0$). Zur Zeit $t = 0$ ist für alle x auch $s = 0$. Beim Abströmen der Masse M von der Endfläche steigt an jedem Ort x die Konzentration allmählich bis zu einem Maximalwert an, der zur Zeit

$$t_{max} = \frac{x^2}{2D} \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial t} = 0\right) \tag{29}$$

erreicht wird, wobei dann

$$s_{max} = \frac{M}{\sqrt{\pi D e t_{max}}} = \frac{M}{x}\sqrt{\frac{2}{\pi D e}} = \frac{M}{x\sqrt{D}}\ 0{,}484 \tag{30}$$

wird.

Immer herrscht aber die größte Konzentration in $x = 0$, und zwar beträgt diese

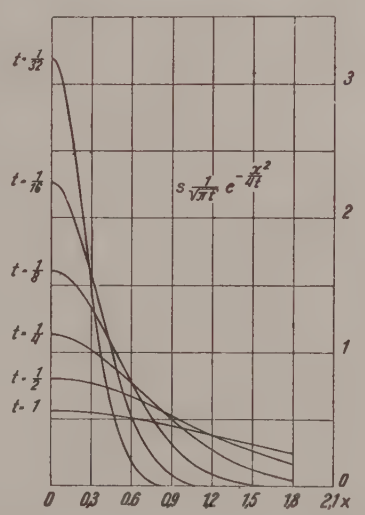


Fig. 9. Diffusion einer in $x = 0$ aufgebrachten Masse im einseitig unendlichen Raum.

$$s_0 = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} = \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial x} = 0\right). \tag{31}$$

Das Zeichnen der Kurven in Fig. 9 wird erleichtert, wenn man sich (Fig. 10) den Radius ϱ des Krümmungskreises im Scheitel, den Wendepunkt W und die dortige Steigung der Tangente berechnet.

Zur Berechnung des Wendepunktes W (s_ω, x_ω) bildet man

$$\frac{\partial^2 s}{\partial x^2} = 0$$

und erhält so $x_\omega = \sqrt{2t}$

$$s_\omega = \frac{\sqrt{2}}{x_\omega \sqrt{\pi e}} = \frac{0{,}482}{x_\omega} = \frac{0{,}342}{\sqrt{t}}. \tag{32}$$

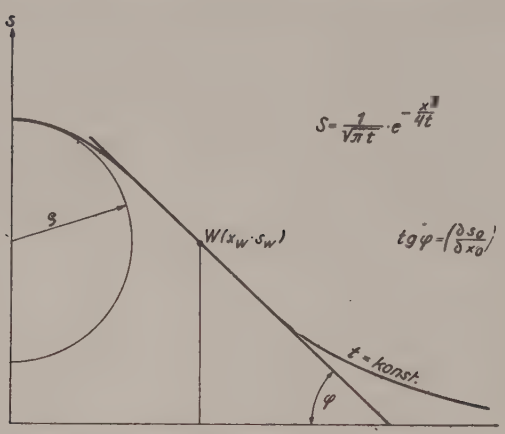


Fig. 10. Zur Zeichnung der Konzentrationskurven.

Die Steigung der Wendetangente beträgt

$$(33) \qquad \frac{\delta s}{\delta x} = -\frac{x_\omega \cdot s_\omega}{2t} = -\frac{0{,}241}{t}.$$

Der Radius ϱ des Krümmungskreises am Scheitel ist

$$(34) \qquad \varrho = \frac{(1+s')^{\frac{3}{2}}}{s''} = -2\sqrt{\pi}\, t^{\frac{3}{2}} = -3{,}55\, t^{\frac{3}{2}}.$$

Modellversuch. Das Rohr 2π wird als einziges gefüllt, wobei man ähnlich wie im Fall 1 vorgeht. Nach Schließen des Hahnes H läßt man den Rohrinhalt ausströmen.

Will man im Modellversuch im Fall 2 dieselben Kurven wie im Fall 1 erhalten, so hat man nur die Mitte der Fig. 8 unter das Rohr 2π zu setzen und den Querschnitt der Röhre auf die Hälfte zu verkleinern, was im Modell der beschriebenen Abmessungen am einfachsten erreicht wird, indem man einen Glasstab von 6,50 mm Durchmesser hineinhängt. Die Füllung des Apparates (entsprechend der Masse M) ist hierdurch auf die Hälfte vermindert, aber hydrostatisch hat sich nichts geändert.

Ein Versuch mit derselben Füllung wie in Fall 1 nahm diesen Verlauf:

ber.		beob.	
t *	s_{max}	s_{max} bei $x=0$	t Sek.
$^1/_{64}$	0,675	0,690	27
$^1/_{32}$	0,460	0,480	54
$^1/_{16}$	0,335	0,375	108
$^1/_8$	0,235	0,250	216
$^1/_4$	0,165	0,170	432
$^1/_2$	0,120	0,120	864

An den Stellen x wurden folgende Maximalhöhen gemessen:

x	ber. s_{max}	beob. s_{max}
0,3	0,269	0,250
0,6	0,134	0,135
0,9	0,090	0,095
1,2	0,067	0,067
1,5	0,054	0,040

Fall 3. Df. in einem einseitig unendlichen Raum, dessen Endfläche auf konstanter Konzentration gehalten wird.

Die hierher gehörenden Probleme des Einströmens dfd. Substanz in einen leeren Raum, dessen Endfläche auf der Konzentration $= s_0$ gehalten wird, oder des Ausströmens aus einem masseerfüllten Df.raum der Konzentration s_0, dessen Endfläche auf der Konzentration $= 0$ gehalten wird, haben erhebliches praktisches Interesse und sind auch in Lehrbüchern[5]) schon behandelt worden.

Das Konzentrationsfeld ist bestimmt durch

$$(35) \qquad s = \frac{s_0}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^\infty e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \cdot dx.$$

Das Integral ist sehr leicht auszuwerten, da wir es auf das Gaußsche Wahrscheinlichkeitsintegral oder Fehlerintegral $\Phi(\eta)$ bringen können. Hierzu brauchen wir nur

$$\frac{x}{\sqrt{4Dt}} = \eta \qquad dx = d\eta \sqrt{4Dt}$$

zu substituieren, wodurch (35) in

$$(36) \qquad s = s_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-\eta^2} \cdot d\eta = s_0 \Phi(\eta) = s_0 \Phi\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right)$$

übergeht. Man wählt also ein Argument, das eine Funktion von x und t ist, und erhält den Vorteil, die vorliegenden Tabellen[6]) zur numerischen Berechnung benutzen zu können.

In der Fig. 11 ist das Einströmen dfd. Substanz in einen leeren, einseitig unendlichen Df. raum nach (36) dargestellt, dessen Endfläche auf konstanter Konzentration gehalten wird, während Fig. 12 das Abströmen dfd. Substanz aus einem Df.raum anfänglich konstanter Konzentration wiedergibt, an dessen Endfläche stets die Konzentration Null aufrechterhalten wird. Die Werte hierfür ergeben sich aus (36) zu

$$s = 1 - \Phi(\eta).$$

Der Maßstab der Abszisse ist so gewählt, daß 2π gleich 90 mm gesetzt werden. Die Zweckmäßigkeit dieser Wahl wird erst aus Teil II dieser Arbeit hervorgehen.

[5]) Zum Beispiel A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie (Leipzig 1942), 371.

[6]) Jahnke-Emde, Funktionstafeln (Leipzig 1938); F. Kohlrausch, Praktische Physik, Tab. 70 (Berlin 1935).

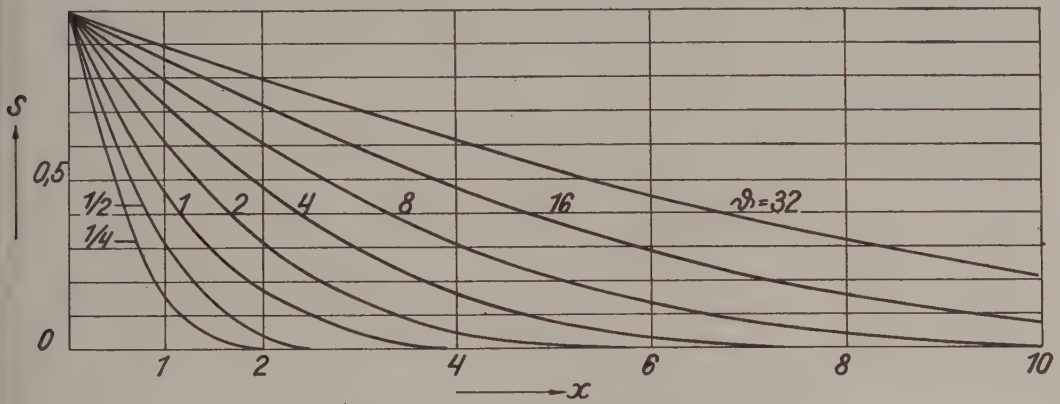


Fig. 11. Einströmen in einen einseitig unendlichen Diffusionsraum.

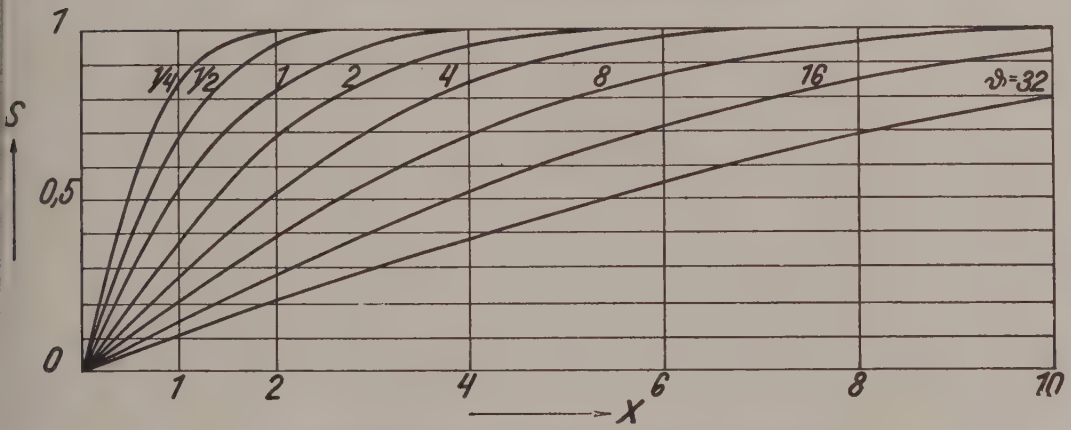


Fig. 12. Ausströmen aus einem einseitig unendlichen Diffusionsraum.

Modellversuch. $A_{2\pi}$ ist geschlossen. A_0 geschlossen oder offen (Fig. 2a). Öffnen des Hahnes H erzeugt in der Endröhre 2π ein konstantes Niveau = 1, worauf sich die Röhren vom Niveau 0 beginnend füllen. Der Vorgang kann im Modell so lange verfolgt werden, als die Zunahme in Rohr 0 noch gering ist.

Praktische Berechnung des Konzentrationsfeldes durch das Diagramm Fig 12 (Fall 3).

Beispiel: Ein langes Rohr, das mit einem auf KCl bezogen 2,75 normalen (= s_0) erstarrten Gel erfüllt ist, taucht mit einem Ende in Wasser. Wie groß ist die Konzentration nach 14 Tagen 6 Stunden in einer Entfernung von 55 mm von der eintauchenden Fläche? $D = 1{,}44/20^0$ für KCl ist gegeben.

Man bildet die Ausdrücke

$$\vartheta = 4\pi^2 \frac{Dt}{x^2} \quad \text{und} \quad e = \frac{90 \cdot x}{2\pi}\,\text{mm}.$$

Dabei bedeutet: D = Diffusionskoeffizient, t = Zeit in Tagen, x = Abstand von der Endfläche in Zentimeter.

Man errichtet in e Millimeter Entfernung vom linken Rand eine Senkrechte und bringt sie mit der Kurve des eben berechneten ϑ-Wertes zum Schnitt. Der Abstand des Schnittpunktes von der untersten Linie sei y mm. Dann ist die gesuchte Konzentration

$$s_x = \frac{s_0 \cdot y}{50}$$

In unserem Beispiel finden wir $\vartheta = 26{,}2$ und $e = 78{,}5$ mm. Wir finden $y = 28$ mm und daraus $s_x = 1{,}53$ normal.

Darstellung der Gaußschen Fehlerkurve.

Das hydraulische Modell gibt also neben dem Galtonschen Brett[7]) (Fig. 13) eine weitere

[7]) Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik 2 (Berlin 1929), 384. Über eine originelle Anwendung des Galtonschen Brettes siehe E. Manegold und Engelhardt, Kolloid-Z. 64, 307 (1933).

Möglichkeit der modellmäßigen Darstellung der Wahrscheinlichkeitskurve.

Beim Galtonschen Brett laufen Kugeln über das geneigte, mit Nägeln versehene Brett (ähnlich wie bei dem Tivoli genannten Spiel) und erfahren hierbei zufällige Ablenkungen. Abweichungen nach links oder rechts sind gleich wahrscheinlich. Zur Darstellung einer guten Treffer- oder Beobachtungsreihe (spitze Kurve) kommt man mit einer geringen Anzahl von Nagelreihen aus, während eine größere Zahl horizontaler Reihen zu einer flacheren Kurve mit größerer Streuung der Werte führt. Genau besehen, gibt ein bestimmtes Galtonsches Brett immer nur eine bestimmte Fehlerkurve. Nur durch Änderung der x-Einheit kann man die Mannigfaltigkeit der Kurven rechnerisch, aber nicht anschaulich darstellen. Das hydraulische Modell gibt jedoch in zeitlicher Aufeinanderfolge sämtliche Fehlerkurven.

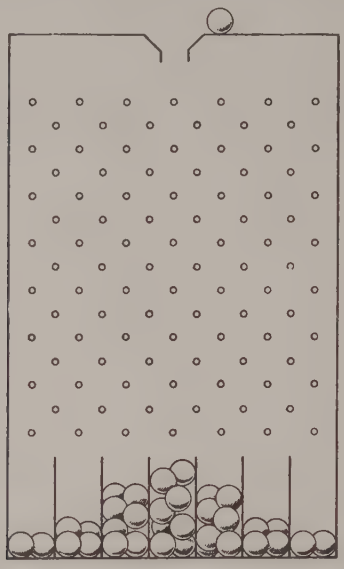


Fig. 13. Galtonsches Brett.

Ein weiterer Unterschied der beiden Modelle ist folgender: Beim Galtonschen Brett schwankt die Kurvendarstellung in jedem Zeitpunkt um den wahrscheinlichen Wert, beim hydraulischen Modell wird die richtige Kurve wiedergegeben. Der tiefere Grund ist in der kleinen Anzahl der Teilchen (Kugeln) beim Galtonschen Brett zu suchen, gegenüber der großen Anzahl von Flüssigkeitsteilchen (Molekülen) im hydraulischen Modell.

* * *

Im folgenden werden Df.strömungen in begrenzten Räumen berechnet und modellmäßig dargestellt werden. Erst diese rechnerisch komplizierteren Fälle sind dem Modell angepaßt, da sie vollständig (und nicht wie bisher nur im anfänglichen Verlauf) wiedergegeben werden.

Zusammenfassung.

Es wird eine vektoranalytische Ableitung der Diffusionsformel angegeben und die formale Identität zwischen gewissen Flüssigkeitsströmungen und Diffusionsvorgängen aufgezeigt. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, Diffusionsströmungen modellmäßig darzustellen. Daneben wird noch auf eine graphische Darstellungsmöglichkeit der Diffusionsvorgänge hingewiesen. Es werden durch das Modell zpezielle Fälle behandelt. Auch auf die Darstellung der Gaußschen Wahrscheinlichkeitskurve wird kurz eingegangen.

(Weitere Teile folgen.)

Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Über Löslichkeitsanomalien und einen neuen Typus der Bodenkörperregel.*)

Von E. O. K. Verstraete (Gent, Belgien, z. Z. Leipzig).

(Eingegangen am 20. April 1943)

1927 lenkte Wo. Ostwald zum erstenmal die Aufmerksamkeit auf die Tatsache, daß die Löslichkeit der Kolloide den klassischen Gay-Lussacschen Regeln nicht entspricht. Statt der üblichen Winkelkurve — mit linearem Anstieg der gelösten Menge mit der zugesetzten Bodenkörpermenge und horizontalem Ast nach dem Erreichen der Sättigung — findet man bei Kolloiden stark abweichende Kurven: ihre Löslichkeit ändert sich mit der Bodenkörpermenge.

Aus vielen Untersuchungen über die Löslichkeit der Kolloide[1]) traten zwei Hauptkurventypen hervor: entweder fand ein dauerndes Ansteigen der gelösten Menge mit der eingeführten Bodenkörpermenge statt, oder es wurde bei einer mittleren Menge des Bodenkörpers ein Maximum

*) Deutsch bearbeitet von H. Peter (Leipzig).

[1]) Neueste Zusammenfassung: Wo. Ostwald, Ber. Dtsch. chem. Ges. 75, 1870 (1943).

der Löslichkeit erreicht. Die Bodenkörperregel bezeichnet nachdrücklich diese Abweichungen von der Gay-Lussacschen Regel als kennzeichnend für kolloid gelöste Stoffe.

Es war nun interessant zu untersuchen, wie sich in dieser Hinsicht Stoffe, die im Übergangsgebiet zwischen molekularen und kolloiden Dispersionen liegen, verhalten. Wir wählten zu diesem Zweck das Saponin, das wir schon früher von anderen Gesichtspunkten aus betrachteten. Der Teilchenradius im wässerigen Saponinsol ist tatsächlich sehr klein [aus der Diffusionskonstante berechnet ca. 8 Å²)], und eine Auflösbarkeit im Ultramikroskop ist praktisch nicht vorhanden.

Diese Untersuchungen führten zur Auffindung eines neuen Kurventypus der Bodenkörperregel, wobei jetzt ein Maximum und ein Minimum auftraten. Wir können nunmehr die drei zur Zeit bekannten Kurventypen schematisch durch die Fig. 1a, b, c wiedergeben.

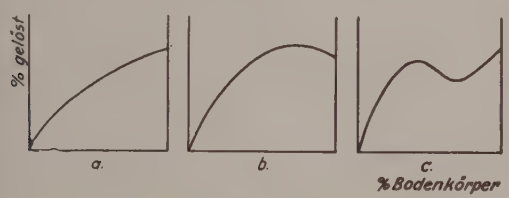


Fig. 1

Die Versuche wurden wie üblich durchgeführt, indem ansteigende Mengen des Bodenkörpers in ein konstant gehaltenes Volum Lösungsmittel eingeführt und sodann die gelöste Menge bestimmt wurde. Da das Saponin in Wasser allzu löslich ist, um die Bodenkörperregel zu prüfen, dagegen im absoluten Alkohol aber praktisch unlöslich ist, wurden zuerst ansteigende Bodenkörpermengen in ein mittleres Alkohol—Wasser-Gemisch gebracht. Nachher wurde das Mischungsverhältnis zwischen 0—100 Proz. Alkohol variiert. Dieses Verfahren erwies sich als sehr fruchtbar; denn es trat eine zweite Eigentümlichkeit des Saponins zutage, diejenige nämlich, mit bestimmten Alkohol—Wasser-Mischungen Gele zu bilden. Auf diese Erscheinung wird im zweiten Teil näher eingegangen werden.

I. Prüfung der Bodenkörperregel.

1. Methodik.

In Proberöhrchen, die vorher in ihrer Mitte ausgezogen wurden, (um das nachträgliche Zuschmelzen zu erleichtern), wurden ansteigende Mengen des Saponins gebracht. Es wurden jedesmal 5 cm³ der Alkohol—Wasser-Mischung hinzugegeben, wonach die Röhrchen möglichst schnell zugeschmolzen und 15 Stunden mechanisch geschüttelt wurden. Die gelöste Saponinmenge wurde durch Rückstandsbestimmung ermittelt.

Tabelle I. Löslichkeit von Sapoalbin in Äthylalkohol.

Proz. Bodenkörper ↓ / Proz. Alkohol →	0°	20°	35°	50°	65°	80°	96°
1,10	1,10	—	—	—	—	1,10	—
1,75	1,75	1,75	1,70	1,75	1,73	—	0,00
2,18	2,18	—	—	—	—	1,90	—
4,36	4,36	4,30	3,20	4,26	3,98	2,78	0,00
8,75	8,75	8,20	5,96	7,97	5,56	3,50	0,01
13,08	13,08	11,87	6,16	10,21	6,36	4,38	0,00
17,50	17,50	15,71	3,20	11,30	7,68	—	0,06
21,88	21,88	19,00	4,40	12,43	8,79	—	0,08
26,25	26,25	22,30	4,88	12,26	8,79	4,75	0,14
30,63	30,63	23,27	—	12,47	8,86	—	0,12
35,00	35,00	30,85	6,40	14,84	13,37	4,75	0,13

Diese einfache Methode ist, wenn sie mit Sorgfalt ausgeführt wird, bei weitem den titrimetrischen oder sonstigen Saponinbestimmungen vorzuziehen.

Als Saponin wurde das Saponinum purum album Merck verwendet; es enthält ungefähr 2,7 Proz. Asche und 12 Proz. Wasser; dieses Saponin wird aus der weißen Seifenwurzel gewonnen.

Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

2. Experimenteller Teil.

Tabelle I umfaßt die Resultate, die erhalten wurden, indem für jede verwendete Alkoholkonzentration auch jedesmal ansteigende Saponinmengen eingeführt wurden. Für jede Alkoholkonzentration wird die betreffende gelöste Menge des Bodenkörpers verzeichnet (vertikale Spalte). Die gelösten Mengen wurden weiter als Prozente

²) E. O. K. Verstraete und I. Grassmann, wird demnächst in der Kolloid-Z. veröffentlicht.

Tabelle II. Prozentuale Löslichkeit von Sapoalbin in Äthylalkohol.

Proz. Bodenkörper ↓ / Proz. Alkohol →	0°	20°	35°	50°	65°	80°	96°
1,10	100	—	—	—	—	100	—
1,75	100	100	97,1	100	98,8	—	0
2,18	100	—	—	—	—	87,2	—
4,36	100	98,6	73,4	97,5	91,2	63,6	0
8,75	100	93,7	68,2	91,1	63,6	40,0	0,11
13,08	100	90,7	41,9	78,3	48,7	33,5	0
17,50	100	89,8	18,3	64,6	43,9	—	0,34
21,88	100	86,9	20,1	56,8	40,2	—	0,36
26,25	100	85,0	18,6	46,7	33,4	18,1	0,60
30,68	100	77,7	—	40,6	28,5	—	0,39
35,00	100	88,1	18,3	42,5	38,2	13,6	0,37

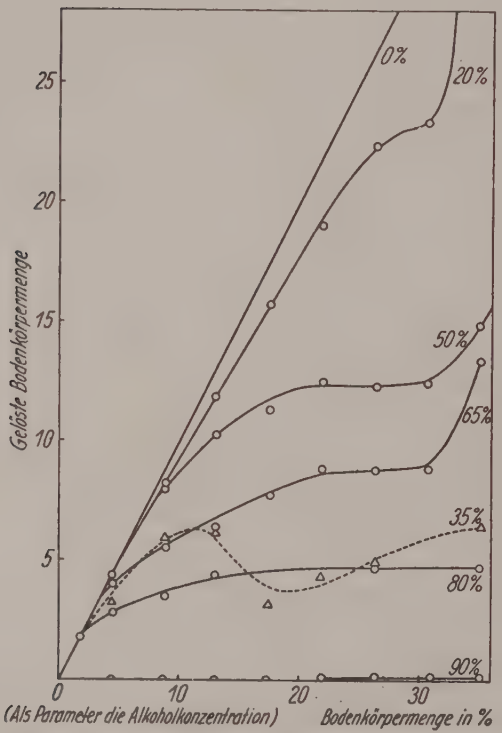


Fig. 2. Löslichkeit von Sapoalbin in Äthylalkohol—Wasser-Gemischen (Tab. I).

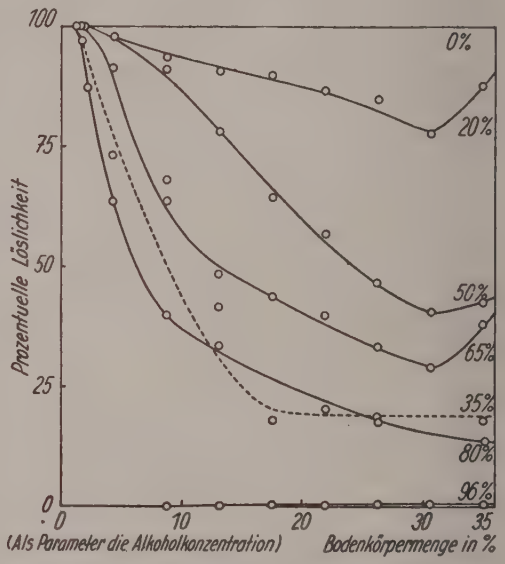


Fig. 3. Prozentuale Löslichkeit von Sapoalbin in Alkohol—Wasser-Gemischen (Tab. II).

der jeweils eingeführten Bodenkörpermenge ausgedrückt und in Tabelle II zusammengestellt. Beide Tabellen werden graphisch durch die Fig. 2 und 3 wiedergegeben.

Aus Fig. 2 geht deutlich hervor, daß der erhaltene Kurventypus von den bis jetzt bekannten Löslichkeitskurven abweicht. Statt einer Maximum- oder einer ständig ansteigenden Kurve wird jetzt in 20, 50 und 65 Proz. Äthylalkohol—Wasser-Gemischen eine Kurve erhalten, die eine Stufe aufweist, um dann wieder anzusteigen. An sich ist diese Stufe aber bloß ein vereinfachter Verlauf der typischen Kurve mit 35 Proz. Alkohol, die ein Maximum und ein Minimum zeigt.

Das Eigentümliche ist nun weiter, daß sich bei 35proz. Äthylalkohol eine ausgesprochene Neigung zur Gelbildung zeigt, wie dies übrigens auch mit 20proz. Alkohol schon einigermaßen der Fall ist. Wegen dieser Gelbildung sind die betreffenden Kurven auch ungenauer, weil die Rückstandsbestimmung an nur geringen, durch Zentrifugieren gewonnenen, Lösungsmengen vorgenommen werden konnte.

Das Wiederzunehmen der Löslichkeit von einer bestimmten Bodenkörpermenge (hier ca. 31 Proz. Saponin) ab, tritt besonders deutlich aus den prozentualen Kurven der Fig. 3 hervor.

Wir können den ganzen Vorgang noch auf eine andere Weise verfolgen, indem wir die Tabelle II waagerecht statt senkrecht lesen, und

so für die einzelnen Alkoholkonzentrationen den gelösten Prozentsatz des Saponins bei konstanter Bodenkörpermenge finden. Diese Werte werden durch die Kurven der Fig. 4 wiedergegeben, wobei jede Kurve sich auf eine bestimmte, als Parameter angegebene, Bodenkörperkonzentration bezieht. Hier treten nun wieder neue Erscheinungen deutlich hervor: die Löslichkeit geht über ein Minimum bei 35 Proz. Alkohol und über ein Optimum bei 50 Proz. Alkohol. Die Kurve mit 35 Proz. Saponin wurde nicht in die Figur eingetragen; sie verläuft zwischen den anderen wegen der mit dieser Bodenkörpermenge auftretenden, oben erwähnten größeren Löslichkeit;

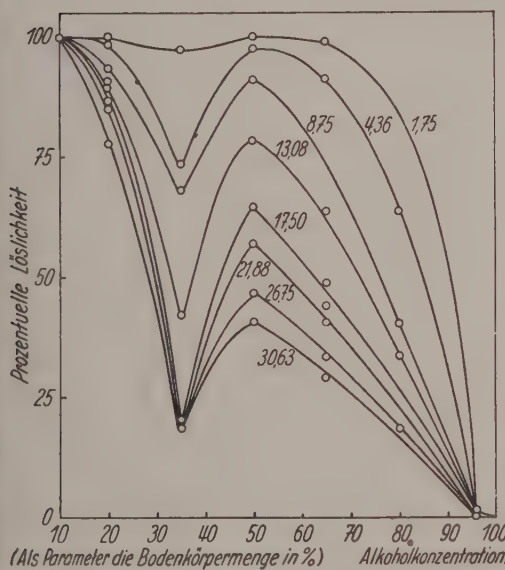


Fig. 4.
Prozentuale Löslichkeit von Sapoalbin in Alkohol (Tab. II).

sie zeigt aber gleichfalls ein Minimum und ein Maximum[3]).

Zusammenfassend finden wir hier also eine Maximum-Minimum-Kurve für die Löslichkeit des Saponins und eine zweite Minimum-Maximum-Kurve für die Lösungsaktivität der Alkohol—Wasser-Mischungen:

3. Diskussion der Ergebnisse.

In seinem zusammenfassenden Aufsatz (loc. cit. unter 1.) überblickte Wo. Ostwald etwa 100 Fälle, in denen die Bodenkörperregel untersucht wurde. Er wies hierbei auf mindestens acht verschiedenen Arten von Dispersionsvorgängen hin. Es wurden also acht verschiedene Erklärungsprinzipien herangezogen. Auf zwei dieser Prinzipien ist vielleicht auch das ungewohnte Verhalten des Saponins zurückzuführen: erstens kann das Kolloid ein Mischkörper sein wie etwa Gelatine in Wasser oder Zelluloseester in organischen Lösungsmitteln, und zweitens kann der Quellungsgrad sich mit der Bodenkörpermenge ändern.

Über die eventuelle Mischkörpernatur des Saponins wird erst die Fraktionierung und die neu aufgestellte Bodenkörperkurve entscheiden. Diese Untersuchung ist noch im Gange.

Das typische der Mischkörperkurven ist jedoch, daß sie durchaus kein Maximum zeigen, sondern konkav zur Bodenkörperachse ansteigen (wie der 1. und 3. Teil der Saponinkurven).

Die Quellung und die Wasserbindung des Saponins sind in Wasser eher gering; dagegen zeigt sich in verdünnten alkoholischen Lösungen eine auffallende Neigung zur Gelbildung, und zwar mit einem Maximum bei einer bestimmten Alkoholkonzentration. Es ist gerade diese Alkoholkonzentration, bei der der neue Kurventypus am ausgesprochensten ist (siehe Fig. 2), was allerdings auf einen gewissen Zusammenhang zwischen diesen beiden Erscheinungen zu deuten scheint. Wir müßten dann jedoch gleichzeitig annehmen, daß die Quellung in Alkohol von der Bodenkörpermenge abhängig ist, wobei das Maximum bei 20—30 Proz. Bodenkörper liegen würde. Eine derartige Abhängigkeit wäre nicht einzigartig, denn sie wurde z. B. schon von D. T. Lloyd[4]), A. Künzel[5]), Wo. Ostwald und R. Köhler[6]) an Gelatine festgestellt und von Wo. Ostwald und P. Kestenbaum[7]) gründlich untersucht, während W. v. Neuenstein[8]) ein gleiches Verhalten an Zellulose, P. Pawlow[9]) an Hautpulver zeigten.

Schließlich kann man sich fragen, ob die Kurven Ia und Ib und Ic nicht eigentlich identisch sind, in dem Sinne, daß in Ia das Maximum nicht erreicht und in Ib das Minimum nicht erreicht wurde, so daß die Kurve Ic als die vollständigste zu betrachten wäre, infolge der besonderen Eigenschaften des Saponins in Alkohol—Wasser-Mischungen.

[3]) Es wird im zweiten Teil gezeigt, daß die minimale Lösungsaktivität von Äthylalkohol nicht genau bei 35 Proz., sondern vielmehr zwischen 30 und 35 Proz. Alkohol liegt.

[4]) D. J. Lloyd, Biochem. J. **14**, 147 (1920).

[5]) A. Künzel, Kolloid-Z. **40**, 270 (1926).

[6]) Wo. Ostwald und R. Köhler, Kolloid-Z. **43**, 233 (1927).

[7]) Wo. Ostwald und P. Kestenbaum, Kolloid-Beih. **29**, 1 (1929).

[8]) W. v. Neuenstein, Kolloid-Z. **43**, 233 (1927).

[9]) P. Pawlow, Kolloid-Z. **44**, 134 (1928).

II. Die Löslichkeit des Saponins in Alkohol—Wasser-Mischungen.

Im Anschluß an die im ersten Teil erwähnte Eigenschaft des Saponins, in bestimmten Äthylalkoholverdünnungen eine minimale bzw. maximale Löslichkeit zu zeigen, haben wir diese Erscheinung auch weiter qualitativ an anderen Alkoholen geprüft.

Es sei schon im voraus darauf hingewiesen, daß das Vorkommen einer minimalen Lösungsaktivität bestimmter Mischungen, so weit wir wissen, nie nachdrücklich berücksichtigt wurde. Dagegen weist das Schrifttum zahlreiche Befunde von maximalen Lösungsaktivitäten mittlerer Alkoholkonzentrationen auf[10]). Diese Erscheinung wurde schon früh der Bildung von Alkoholhydraten mit ausgezeichneter Lösungsaktivität zugeschrieben; nachher wurde diese Erklärung jedoch von mehreren Autoren bezweifelt. Wo. Ostwald und Mitarbeiter[11]) haben dagegen nachdrücklich auf den Zusammenhang zwischen der dielektrischen Konstante und der Lösungsaktivität hingewiesen. Für reine Lösungsmittel ist eine nahe Beziehung zur Funktion μ^2/ε sogar sehr deutlich (μ = Dipolmoment, ε = Dielektrizitätskonstante).

Die hier unten beschriebenen Versuche wurden ebenfalls mit Saponinum purum album Merck ausgeführt. Im Anfang elektrodialysierten wir das Saponin durch Cellophanwände in einem rotierenden Brintzinger-Dialysator. Das dialysierte Saponin zeigte aber qualitativ das gleiche Verhalten wie das nicht dialysierte weiße Handelsprodukt, so daß später vom Dialysieren abgesehen wurde. Es sei jedoch vermerkt, daß das dialysierte Sapoalbin sich gelegentlich auch abweichend benahm, das heißt, daß es sich bis zu hohen Alkoholkonzentrationen glatt löste, statt Minima und Maxima in der Löslichkeit zu zeigen. Wie wir aus anderen Versuchen erfuhren, handelte es sich in diesem Fall um Saponin, das zu lange dialysiert wurde und das nach der Dialyse auch zu langsam eingedampft wurde (bei 40—50° C): unter diesen Umständen wird das Saponinmolekül zum größten Teil zum Prosapogenin abgebaut; also zur Vorstufe des wasserunlöslichen Sapogenins. Dieses Prosapogenin hat die Eigenschaft, in Alkohol—Wasser-Mischungen sehr löslich zu sein, demzufolge verwischen sich hier auch die weiter unten beschriebenen Lösungsanomalien des gewöhnlichen Saponins.

Bevor wir zu den experimentellen Resultaten kommen, möchten wir noch auf folgendes aufmerksam machen: bringt man eine konstante Menge des Saponins in Wasser—Alkohol-Gemische mit wachsender Alkoholkonzentration, dann beobachtet man, wie sich aus den Tab. III, IV u. VI ergibt, nach einer anfänglich guten Löslichkeit ein Gebiet, wo die Lösung sich trübt bzw. ein Gel bildet oder ausflockt; anschließend tritt dann bei höheren Alkoholkonzentrationen wieder eine ausgesprochene glatte Auflösung ein, wonach bei den höchsten Alkoholkonzentrationen die normale Unlöslichkeit des Saponins eintritt. Dieses äußerst eigentümliche Verhalten, daß hier wohl zum erstenmal beschrieben wird, ist jedoch nur dann deutlich zu beobachten, wenn die richtige Saponinkonzentration gewählt wird. Das können wir am besten mittels eines qualitativen Zustandsdiagramms illustrieren (Fig. 5), indem wir

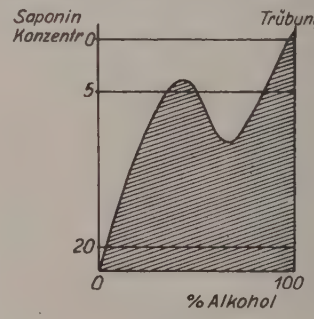


Fig. 5

die relative Trübung (bzw. Fällung) gegen die Alkoholkonzentration auftragen. Der schraffierte Teil zeigt das Gebiet der Flockung, darüber ist die Lösung klar. Schneiden wir diese Kurve nun horizontal bei verschiedenen Saponinkonzentrationen, dann stellen wir fest, wie bei 1 Proz. Saponin fast das ganze Alkoholkonzentrationsgebiet klare Lösungen aufweist; bei 5 Proz. befindet man sich im Trübungsgebiet, worauf bei höheren Konzentrationen wieder eine klare Lösung und schließlich abermals eine Fällungszone folgen. Bei 15 Proz. Saponin wird fast im ganzen Bereich eine Trübung oder Fällung erreicht. Es ist einleuchtend, daß man bei Saponinkonzentrationen wie 1 und 15 Proz. nicht den Eindruck gewinnt, daß hier etwas Besonderes vorgeht, die interessanten Konzentrationen aber im Zwischengebiet liegen. Wir haben dem Rechnung getragen, indem wir unsere Saponinkonzentrationen jedesmal so wählten, daß sie in diesem

[10]) Vgl. z. B. für Zeine und andere Eiweiße, G. Galeotti, zit. Wo. Ostwald und A. Quast, Kolloid-Z. **48**, 162 (1929); für Azetamide, Alanine usw. Hollemann und Antusch (1894) zit. E. W. J. Mardles, Kolloid-Z. **49**, 4 (1930); für eine Stärkefraktion in 30—35 Proz. Äthanol E. Wiegel, Kolloid-Z. **102**, 145 (1943); für Azetylzellulose in verschiedenen Mischungen Wo. Ostwald und H. Ortloff, Kolloid-Z. **59**, 25 (1932); für organische Farbstoffe, Wo. Ostwald und A. Quast, Kolloid-Z. **48**, 83 (1929) usw.

[11]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **45**, 56 (1928) usw.; W. L. H. Moll, Kolloid-Beih. **49**, 1 (1939); Kolloid-Z. **77**, 85 (1936) u. a.

letzten Gebiet lagen und deutlich die Lösungsanomalien zeigten.

Experimenteller Teil.

Wie bei den voranbeschriebenen Versuchen wurden Proberöhrchen aus Jenaer Glas in ihrer Mitte ausgezogen. Dann wurde das Saponin eingefüllt und schließlich die berechneten Mengen Alkohol und Wasser (insgesamt 5 cm^3) zugegeben. Die Röhrchen wurden dann sofort zugeschmolzen, kräftig aufgeschüttelt und nach 5 Minuten ein erstesmal beurteilt; anschließend wurde 60 Min. mechanisch geschüttelt und nach 10 Minuten Ruhe ein zweitesmal beurteilt.

Als Lösungsmittel wurden angewandt: Methylalkohol, Äthylalkohol, normal- und iso-Propylalkohol, normal- und iso-Butylalkohol, Glyzerin, und zum Vergleich Azeton. In den nachstehenden Tabellen wurde das sich ergebende qualitative Bild verzeichnet. Hierzu wurden folgende Symbole verwendet:

klar: 0 Niederschlag: ↓
Trübung: + Gel: □
Niederschlag mit trüber Oberschicht: + ↓

A. Alkohol- und Ketonreihen.

Aus der Tabelle III geht hervor, wie bei 40 bis 50 Proz. Methylalkohol ein Löslichkeitsminimum eintritt, bei höheren Alkoholkonzentrationen tritt dann die normale Unlöslichkeit auf. Das Löslichkeitsminimum tritt sofort nach der Bereitung der Lösungen besonders deutlich zutage. Mit der Zeit nimmt die Trübung zu. Weiterhin sei die Bildung eines festen Gels bei 40 Proz. Methylalkohol vermerkt, ein Übergangsstadium zwischen schwacher und starker Trübung, oder besser zwischen Lösung und Niederschlag.

Mit Äthanol tritt zwischen 30 und 40 Proz. Alkohol ein Minimum der Löslichkeit auf, gleich wie beim Methanol bildet sich hier ein trübes festes Gel (Tab. IV).

Mit dialysiertem Saponin ist das Minimum der Löslichkeit in 30 Proz. Alkohol noch deutlicher ausgesprochen. Wird eine höhere Konzentration des dialysierten Saponins verwendet (z. B. 20 Proz.), dann tritt von 20 bis 70 Proz. Alkohol eine Gelbildung auf, wobei das Gel im 30proz. Alkohol deutlich weiß ist zwischen zwei gelben Proben.

Es ist auffallend, wie bei den verwendeten Saponinkonzentrationen nicht die geringste Lösungsanomalie festzustellen ist. Auch bei weit höheren Saponinkonzentrationen wurde keine anomale Trübung beobachtet. Kofler[12]) erwähnt bloß die große Löslichkeit des Saponins in heißem verdünnten Äthanol, die bessere Löslichkeit in Methanol und die geringe Löslichkeit in Amyl- und iso-Butylalkohol. Aus den obigen Proben geht nunmehr hervor, daß auch n-Propylalkohol ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Saponin ist (Tab. V).

Aus der Abweichung, die die Lösungsaktivität der Alkohole bei Änderung ihrer Konzentration aufweist, geht auch weiter hervor, daß man mit diesem Konzentrationseinfluß rechnen muß, wenn man die Lösungsaktivitäten der einzelnen Alkohole miteinander vergleicht.

Ferner tritt hierbei ein neuer merkwürdiger Fall auf: während n-Propanol sich ganz normal verhält, zeigt iso-Propanol ein unzweideutiges Trübungsgebiet bei 20—30 Proz. Alkohol. Diese Feststellung wurde mit Alkoholprodukten von Merck und Schering-Kahlbaum bestätigt; mit einem I. G. Produkt lag das Löslichkeitsminimum deutlich bei 20 Proz.; mit iso-Propanol „Hartosol med. Höchst" fing die Trübung schon vor 20 Proz. Alkohol an, gab bei 20 Proz. ein Gel und bei 30 Proz. eine klare Lösung (Tab. VI).

Eine weitere Merkwürdigkeit liegt zweifellos in der Tatsache, daß das Gel mit 20 Proz. Alkohol vollkommen anders aussieht als dasjenige, das sich gelegentlich bei 70—80 Proz. Alkohol bildet: schon die zuerst auftretende Opaleszenz zeigt Schlieren beim Umschütteln. Nach wenigen Tagen hat der Niederschlag eine Ansicht wie von aufeinander geschichteten Seidenfäden (siehe Fig. 6). Keiner der anderen Alkohole zeigte ein derartiges Bild. Es läßt sich vermuten, daß dieser iso-Alkohol eine ausgesprochene Strukturviskosität hervorruft. Bei verdünnten Saponinlösungen in reinem Wasser konnten wir im Laufe früherer Untersuchungen keine Strukturviskosität aufweisen[13]).

Es ergibt sich also nebenbei eine sehr einfache und schnelle Methode, um normal- und iso-Propanol zu unterscheiden, ein Vorgang, der sonst ziemlich ausführliche Bearbeitungen erfordert. Man nimmt hierzu z. B. 1 g Saponin Merck, 1 cm^3 Propylalkohol und 4 cm^3 Wasser, schüttelt kräftig während einigen Minuten und läßt das verschlossene Proberöhrchen ruhen. In n-Propanol hat sich das Saponin glatt gelöst, dagegen tritt im iso-Propanol nach einer vorübergehenden Opaleszenz und nach einem erneuten Aufschütteln eine Trübung auf, die allmählich zu einer gelartigen, sehr trüben Masse führt[14]).

[12]) L. Kofler, Die Saponine (Wien 1927), 43.
[13]) R. Ruyssen und E. O. K. Verstraete, Natuurwet. Tijdschr. **19**, 169 (1937).
[14]) Vielleicht liegt die Erklärung des ungewöhnlichen Verhaltens des normalen Propylalkohols im folgenden: Darnois und Peychés (Bull. Soc. chim. France **1935**, 2070) haben festgestellt, daß das Handels-n-Propanol eine gewisse optische Drehung erzeugte. Hierauf wurden verschiedene Muster von

Tabelle III. Methylalkohol.

Saponin Konzentrat.	Zeit	Alkoholkonzentrationen in Prozenten: 0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
5 Proz.	nach 5 Min.	0	0	0	0	+	+	0	0	+	+↓	↓
	nach 75 Min.	0	0	0	0	++	++	↓	↓	↓	↓	↓
10 Proz.	nach 5 Min.	0	0	0	0	++	++	+	↓	↓	↓	↓
	nach 75 Min.	0	0	0	+	□	++++	++++	+↓	↓	↓	↓

Tabelle IV. Äthylalkohol.

5 Proz.	nach 5 Min.	0	0	0	+	+	0	0	+↓	+↓	↓	↓
	nach 75 Min.	0	0	0	+++	0	0	0	+	+↓	↓	↓
10 Proz.	nach 5 Min.	0	0	0	+++	++	0	0	+↓	↓	↓	↓
	nach 75 Min.	0	0	0	++++	□	++	+↓	+↓	+↓	↓	↓

Tabelle V. n-Propylalkohol.

5 Proz.	nach 5 Min.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	↓
	nach 75 Min.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	↓
10 Proz.	nach 5 Min.	0	0	0	0	0	0	0	0	++	++	↓
	nach 75 Min.	0	0	0	0	0	0	0	+++	+++	+++	↓

Tabelle VI. iso-Propylalkohol.

Saponin Konzentrat.	Zeit	Alkoholkonzentrationen in Prozenten: 0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
10 Proz.	nach 5 Min.	0	0	++++	+++	↓	0	+↓	++↓	++↓	++↓	↓
	nach 75 Min.	0	0	++□++	++++	+	0	++++	++++	++++	↓	↓

Tabelle VII. Azeton.

10 Proz.	nach 5 Min.	0	0	0	++	+++	++	↓	↓	↓	↓	↓
	nach 75 Min.	0	0	0	++	++□++	++	+↓	↓	↓	↓	↓

Tabelle VIII. Temperatureinfluß.

Temperatur	Alkoholkonzentrationen in Prozenten: 0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0°	0	0	0	+□+	+□	↓	↓	↓	+↓	+↓	↓
25°	0	0	0	++	0	0	0	↓	↓	↓	↓
50°	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	↓

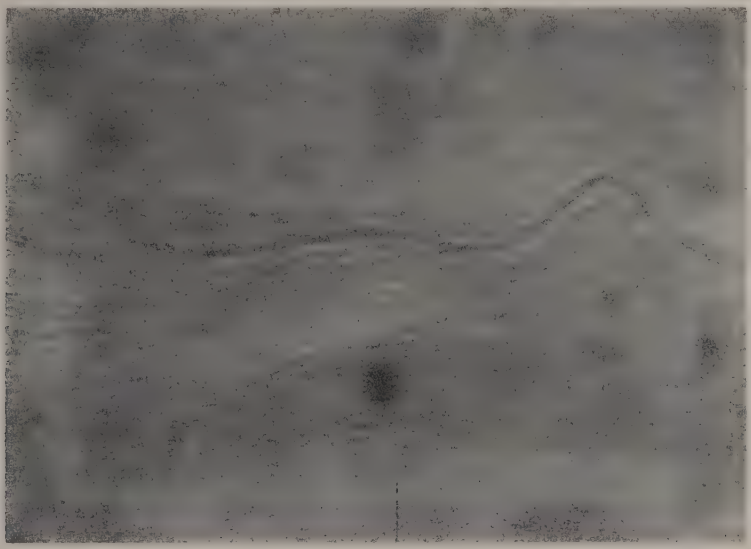


Fig. 6. Saponin Merck in 20 proz. iso-Propylalkohol (Vergr. 570 ×).

Normal- und iso-Butylalkohol.

Da die Butylalkohole eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser aufweisen, konnten die Versuche nicht im ganzen Konzentrationsbereich vorgenommen werden. 10 Proz. Saponin löst sich klar bis in 20 Proz. n- und iso-Butanol, von 20 bis 50 Proz. Alkohol waren die beiden sich bildenden Schichten für beide Alkohol klar. Eine Andeutung für eine anomale Löslichkeit lag nicht vor, ebensowenig wie ein auffallender Unterschied zwischen beiden Alkoholarten.

Glyzerin.

Mit 10 Proz. Saponin verlief die Lösung glatt bis zu 90 Proz. Glyzerin—Wasser-Gemischen. Dieser Alkohol zeigt also nicht die geringste Lösungsanomalie. Im Gegenteil ist die große Lösungsaktivität auffallend. Es läßt sich schon vermuten, daß der Alkoholzusatz an sich keine große Rolle spielt bei den obenerwähnten Erscheinungen.

Die Azetonreihe bestätigt die Vermutung, daß die Alkoholfunktion nicht maßgebend ist, weil auch hier eine, zwar schwächer ausgesprochene, maximale Lösungsaktivität bei 40 Proz. Azeton auftritt. Die Lösungen in 30 und 50proz. Azeton sind gleichfalls gelartig fließend, das Optimum der Gelbildung liegt aber bei 40 Proz. (Tab. VII).

B. Der Einfluß verschiedener Faktoren.

a) Temperatureinfluß. Es wurden gleichzeitig drei Reihen mit 5proz. Saponin in Äthylalkohol—Wasser-Mischungen hergestellt. Die eine Reihe wurde bei 0° C aufbewahrt, die zweite bei 25° C, die dritte bei 50° C; jedesmal in zugeschmolzenen Röhrchen. Nach kräftigem Aufschütteln wurde jede Reihe zwei Stunden bei der betreffenden Temperatur gehalten und dann beurteilt.

Aus Tabelle VIII geht hervor, daß auch die Temperatur richtig gewählt werden muß, will man die Lösungsanomalien deutlich machen. Es zeigte sich weiter, daß die Reihen vollkommen thermoreversibel waren. Erwärmt man z. B. das Gel, das bei 0° C in 30 Proz. Alkohol erhalten wurde, dann sieht man wie das Gel sich allmählich aufklärt, wobei jedoch anfänglich überall

---

Dupont und Dulou (ibid., S. 2156) mit dem Raman-Spektrographen untersucht: sie bestätigten, daß n-Propylalkohol (Gährungsverfahren), der als rein galt (Poulenc, Melle), bis zu 19 Proz. sek. Butylalkohol enthielt. Diese beiden Alkohole seien nicht durch Destillation zu trennen (Kp. 97° und 99°); auch andere physikalische Trennungsmethoden führten zu keinem Resultat, und darin liegt wohl die Erklärung dafür, daß man sich nicht eher dieser Verunreinigung bewußt war. Da wir nun aber feststellten, daß die Butanole (so weit wie kontrollierbar) kein relatives Minimum der Lösungsaktivität zeigten, liegt es auf der Hand anzunehmen, daß die eventuelle Anwesenheit von sek. Butanol im verwendeten n.-Propanol die Lösungsaktivität erhöhte (verwendet wurden Merckschе und Kahlbaumsche Alkohole). Während unseres Aufenthaltes in Leipzig waren die obenerwähnten Tatsachen uns noch nicht bekannt; bei einem nachträglich in Gent untersuchten Merckschen Produkt konnten wir aber keine meßbare optische Drehung feststellen.

kleine trübe Kerne übrig bleiben. Man muß sich also vorstellen, daß die Gelbildung dadurch zustande kommt, daß individuelle Kerne aufquellen und sich aneinander verkitten, und nicht dadurch, daß zuerst eine „homogene" Lösung erhalten wird, die nachher geliert. Dieser Vorgang wird schematisch durch Fig. 7 wiedergegeben.

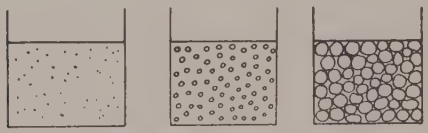


Fig. 7. Quellung des Saponins in 30 Proz. Alkohol.

b) Einfluß von H^+ und OH^-. Zur Kenntnis des p_H-Einflusses auf die Gelbildung wurden die 10proz. Saponinlösung in 30 Proz. Äthanol mit HCl bzw. NaOH versetzt. Aus Tabelle IX geht hervor, daß die H^+-Ionen die Gelbildung nicht hemmen, sie vielmehr fördern. Nach einigen Tagen tritt jedoch eine Änderung des Aussehens des Gels ein. Die OH^--Ionen verhindern nicht nur die Gelbildung, sondern auch jede Trübung.

c) Einfluß von Zuckern. Da das Saponinmolekül zahlreiche Zuckerreste enthält, die durch Hydrolyse frei werden und demzufolge die Löslichkeit beeinflussen können, wurde gleichfalls mittels einer Stichprobe der Einfluß der Zucker auf die Gelbildung nachgeprüft. Auch hier wurde 30proz. Alkohol und 10proz. Saponinlösungen verwendet. Gleichzeitig wurde der kombinierte Einfluß von Zucker und Wasserstoffion untersucht.

Aus der Tabelle X geht hervor, daß die Anwesenheit von Zucker kaum einen Einfluß auf die Gelbildung und die Trübung hat. Galactose scheint schwach fördernd, Saccharose hemmend zu wirken, der Säureeinfluß ist mit dem schon Erwähnten (Tabelle IX) zu vergleichen.

Tabelle IX. Einfluß von H^+ und OH^-.

p_H	nach 1 Stunde	nach 4 Stunden	nach 4 Tagen
0,5	festes, weißes Gel	festes, weißes Gel	klar, flüssig
1,0—1,3	weiß, dickflüssig	festes, weißes Gel	trübes, festes Gel
7	trüb, dickflüssig	trübes, festes Gel	trübes, festes Gel
11,5	opalesz. gelbe Flüssigkeit	geringer Absatz, klare Lösung	geringer Absatz, klare Lösung

Tabelle X. Einfluß von Zuckern.

Zuckerkonzentration	nach 1 Stunde	nach 4 Stunden	nach 4 Tagen
0	dickflüssig, trüb	trübes, festes Gel	trübes, festes Gel
2 Proz. Galactose	weißes, ± festes Gel	weißes, ± festes Gel	festes, weißes Gel
2 Proz. Saccharose	weiß, flüssig	± festes, weißes Gel	dickflüssig, weiß
2 Proz. Galactose, $p_H = 1$	weiß, flüssig	festes, weißes Gel	festes, weißes Gel

Diskussion der Versuche.

1. Vergleichen wir die Alkoholkonzentrationen (Vol.-Proz.) bei denen eine relativ minimale Löslichkeit auftritt, dann bekommen wir:

Tabelle XI.

Alkohol	Löslichkeitsminimum (Vol.-Proz. Alkohol)
Methanol	40—50 Proz.
Äthanol	30—35 Proz.
n-Propanol	—
iso-Propanol	20 Proz.
n-Butanol	(—)
iso-Butanol	(—)
Glyzerin	—
Azeton	40 Proz.

Zweifellos würde eine systematische nephelometrische Untersuchung uns gestatten, die genauen Alkoholkonzentrationen zu bestimmen, bei der das Löslichkeitsminimum eintritt. Es ist aber jetzt schon einleuchtend, daß die Anzahl der C-Atome der Alkohole einen Einfluß ausübt. Es müssen aber auch andere Faktoren mitspielen, da weder n-Propanol noch n- oder iso-Butanol eine Anomalie zeigen. Es ist aber auch zu erkennen, daß die Alkoholfunktion an sich nicht ausschlaggebend ist, weil sich z. B. ein dreiwertiger Alkohol, wie Glyzerin, normal verhält. Wohingegen Azeton die Anomalie aufweist. Zweifelsohne müssen wir weniger in den chemischen als in den physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel die Erklärung der erwähnten Lösungserscheinungen suchen.

2. Für die spezifische Lösungsaktivität gewisser binärer Wasser—Alkohol-Systeme wurde schon frühzeitig die hypothetische Bildung von Alkoholhydraten verantwortlich gemacht. Wie gesagt, wurde diese Erklärung unter anderen von Wo. Ostwald und R. Kremann angezweifelt. Für reine Lösungsmittel fanden Wo. Ostwald und seine Schüler[15]) unzweideutige Beziehungen zwischen der Lösungsaktivität und der Größe μ^2/ε (μ = Dipolmoment, ε = dielektrische Konstante). Es ist die Frage, inwieweit eine derartige Beziehung auch für binäre Gemische aufzuzeigen wäre. Die meisten Autoren[16]) fanden an Alkohol—Wasser-Gemischen eine geradlinige Variation von ε mit der Konzentration. Bloß B. Thwing[17]) fand in diesem Falle mehrere Knickpunkte in den Kurven und führte diese auf die Bildung von Alkoholhydraten zurück. Da die neuere Literatur diese Resultate jedoch nicht bestätigte, sehen wir von einer Vergleichung mit unseren Ergebnissen ab.

Über den Einfluß der Verdünnung auf das Dipolmoment der Alkohole sind uns keine Daten bekannt. Läßt sich, wie zu erwarten, ein regelmäßiger Einfluß geltend machen, dann wird auch die Funktion linear verlaufen. Eine Erklärung für das Auftreten von Minima und Maxima des Lösungsvermögens wäre dann auf diese Weise nicht zu erblicken, es müßte eine kompliziertere Funktion gefunden werden.

3. Eine gewisse Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen (Tabelle XI) wäre vielleicht bei W. S. Eisenmenger[18]) zu finden, der zeigte, wie der Flockungswert der aliphatischen Alkohole mit dem Molekulargewicht zunimmt.

Viel überraschender ist aber die Analogie mit den Resultaten von Br. Jirgensons[19]). Dieser Autor fand bei der Untersuchung der Flockung von hydrophoben und hydrophilen Kolloiden durch Alkohole eine Peptisation oder eine Sensibilisation je nach der Alkoholkonzentration. Bei Versuchen mit Hämoglobin, Kasein und Albumin, bei denen eine konstante Salzmenge verwendet wurde, fand er mit ansteigender Alkoholkonzentration ebenfalls Kurven mit Sensibilisationsmaxima und Flockungsminima. Tragen wir in seine Fig. 8 (Kolloid-Z. **46**, 121) als Abszissenwerte die Endkonzentrationen des Alkohols (Vol.-Proz.) ein, dann erhalten wir im Falle der Koagulation von 0,3 Proz. Hämoglobin durch wachsende

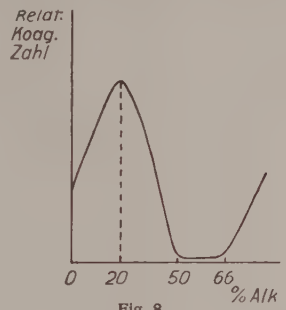


Fig. 8

Mengen iso-Propanol (in Anwesenheit von 0,133 Mol-Liter Magnesiumnitrat) eine Kurve (Fig. 8), die genau, was auch die Alkoholkonzentrationen betrifft, unseren eigenen Kurven für das System Saponin + iso-Propylalkohol entspricht. Auch hier liegt das Sensibilisationsmaximum bei 20 Proz., worauf eine Zone der Peptisation folgt. Die Kryoskopie zeigte, daß die Alkohole an den Mizellen in der Folge iso-Propanol > Äthanol > Methanol adsorbiert wurden. n-Propanol wurde nicht untersucht.

Daß einmal teilweise dialysiertes Saponin ohne Salzzugabe, andererseits Eiweiße mit Salzen ein identisches Verhalten in Alkohol—Wasser-Gemischen zeigen, deutet unseres Erachtens darauf hin, daß die Salze an sich nur eine sekundäre Rolle spielen, die Alkoholgemische aber selbst für die Lösungsanomalien verantwortlich sind. Daß auch die chemische Struktur des Kolloids weniger wichtig ist, geht aus demgleichen Verhalten bei völlig verschiedener chemischer Struktur von Stoffen wie Saponin, Hämoglobin und Kasein hervor.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Löslichkeit des Saponins in Äthylalkohol untersucht, indem jedesmal in eine bestimmte Alkohol—Wasser-Mischung ansteigende Kolloidmengen eingeführt wurden. Hierbei zeigte sich eine merkwürdige Abweichung von den bis jetzt bekannten Bodenkörperkurventypen, indem ein Maximum, ein Minimum und ein Wiederansteigen der Löslichkeit mit zunehmender Bodenkörpermenge beobachtet wurde.

2. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß die Lösungsaktivität der Alkohol—Wasser-Mischungen eine eigentümliche Minimum—Maximum-Kurve aufweist.

[15]) Wo. Ostwald und Mitarbeiter; siehe die in Anm. 10 und 11 zit. Arbeiten; ferner H. Erbring und M. Takei, Kolloid-Z. **96**, 336 (1941); **101**, 59, 129 (1942).

[16]) Zum Beispiel: M. Seeberger, Ann. Physik **16**, 77 (1933).

[17]) B. Thwing, Z. physik. Chem. **14**, 286 (1894).

[18]) W. S. Eisenmenger, Kolloid-Z. **70**, 94 (1935); siehe auch die anschließenden Berechnungen von Wo. Ostwald, ibid., S. 96, die auf den Zusammenhang mit der dielektrischen Polarisation der Alkohole schließen lassen.

[19]) A. Janek und Br. Jirgensons, Kolloid-Z. **41**, 40 (1927); Br. Jirgensons, Kolloid-Z. **41**, 331; **42**, 59 (1927); **44**, 76; **46**, 114 (1928) und Biochem. Z. **195**, 134 (1928).

3. Im Anschluß hiermit wurde die Lösungsaktivität mehrerer Alkohol—Wasser-Gemische untersucht. Es zeigte sich hierbei, daß eine relativ minimale Lösungsaktivität (mit Gelbildung) in 40—50 Proz. Methylalkohol, in 30—35 Proz. Äthylalkohol und in 20 Proz. iso-Propylalkohol auftritt. Mit n-Propylalkohol und den Butylalkoholen (soweit wasserlöslich) wurde kein Minimum gefunden, ebensowenig wie mit Glyzerin; dagegen aber wieder in 40 Proz. Azeton. Die genauen Bedingungen zur Feststellung dieser Lösungserscheinungen werden festgelegt. Das Beachten dieser Eigenschaften kann einen praktischen Nutzen haben bei der Extraktion des Saponins aus Pflanzenteilen.

4. Eine einfache und schnelle Methode zur Charakterisierung von normal und iso-Propylalkohol wird vorgeschlagen.

5. Der Einfluß von p_H, Zucker und Temperatur auf die Gelbildung des Saponins in 30proz. Äthanol wird erörtert.

6. Es wird weiter gezeigt, daß die chemische Struktur des Kolloids bei den beschriebenen Erscheinungen nicht maßgebend ist, ebensowenig wie die Hydroxylfunktion des Lösungsmittels; vielmehr müssen die physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels herangezogen werden.

* * *

Die Al. v. Humboldtstiftung ermöglichte diese Untersuchung durch ein Stipendium, das Patrimonium der Universität Gent und der Francqui-Fonds durch Reise-Beihilfen, wofür ich ihnen meinen herzlichen Dank sage. Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald für sein immer reges Interesse im Laufe dieser Arbeit, ebenso danke ich Herrn Dr. H. Peter für seine wertvolle Hilfe.

Aus der Brünner Versuchsstation für Zuckerindustrie (Vorstand: Prof. Dr. Ing. J. Dědek).

Zur Elektrochemie der Stärkekörner.

I. Kationenaustausch an Kartoffelstärkekörnern.

Von Jaroslav Dykyj und Jan Bena (Brünn).

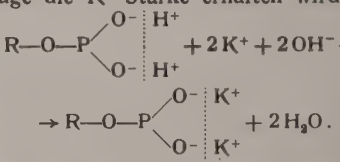
(Eingegangen am 13. April 1943)

Phosphorsäure, die das Kartoffelkorn immer begleitet, bildet einen wesentlichen Bestandteil der Stärke, der für manche kolloidchemische und elektrochemische Eigenschaften der Stärke verantwortlich ist. Nach Samec (19) ist die Ortho-Phosphorsäure an die organische Substanz der Stärke in Esterform gebunden, und zwar bloß durch eines ihrer drei Hydroxyle; die restlichen zwei Hydroxylgruppen der Phosphorsäure sind säurebildend und lassen sich z. B. titrieren (20). Zu demselben Ergebnis kam Posternak (15), dem es gelang, in den hydrolytischen Abbauprodukten der Kartoffelstärke Glukose-6-Phosphorsäure zu isolieren.

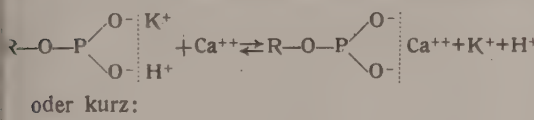
Das Stärkekorn enthält demnach sauere Gruppen, die fähig sind, Wasserstoffionen abzuspalten. Vom elektrochemischen Gesichtspunkt aus erscheint das Stärkekorn als ein riesiges, von einer Gegenionenatmosphäre umhülltes polyvalentes Anion. Infolge der zwischen dem kolloiden Anion und den Gegenionen wirkenden Coulombschen Kräfte entsteht an der Oberfläche des Stärkekorns eine elektrische Doppelschicht, die durch Adsorption von Elektrolyten verstärkt werden kann.

Aus Arbeiten vieler Forscher geht hervor, daß Phosphorsäure nicht die einzige Stärkekomponente sein muß, die die Bildung der elektrischen Doppelschicht bedingt. Wie von der Phosphorsäure wird native Stärke stets auch von einer geringen Menge Kieselsäure begleitet, ferner kann sich die Azidität des Stärkekorns durch Einwirkung verschiedener Oxydationmittel (21) erhöhen, besonders wenn gleichzeitig Strahlungsenergie (14) einwirkt.

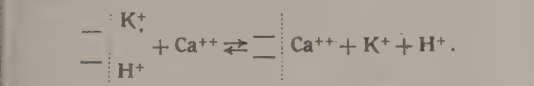
Durch vorsichtiges Behandeln der Stärkekörner mit verdünnten Mineralsäuren kann man alle Gegenionen durch Wasserstoffionen ersetzen. Man erhält so „freie Säure" (H^+-Stärke) und durch Neutralisation derselben verschiedene „Salze", wie z. B. durch Einwirkung verdünnter Kalilauge die K^+-Stärke erhalten wird:



Man kann aber auch in einer anderen Weise zu verschiedenen Salzen der Stärke gelangen. Tryller (23) wies darauf hin, daß sich die Zusammensetzung der Aschenbestandteile der Stärke durch bloßes Auswaschen der Stärke durch Lösungen verschiedener Salze verändern läßt. Nach Tryller enthält natives Kartoffelstärkekorn in der elektrischen Doppelschicht die Kationen K^+ und H^+. Bei der industriellen Stärkegewinnung wird die Stärke mit kalziumhaltigem Wasser gewaschen; es entsteht dabei ein Basenaustausch zwischen Stärke und Wasser, die K^+- und H^+-Ionen werden durch das Ca^{++}-Äquivalent ersetzt:



oder kurz:



Stärke besitzt demnach die Fähigkeit, Wasser zu enthärten, ähnlich wie einige Arten natürlicher oder künstlicher Silikate (Zeolith, Permutit), oder bestimmte Harzarten, die in neuerer Zeit dargestellt werden.

Dieser Basenaustausch ist eine allgemeine Eigenschaft der elektrischen Doppelschicht (13, S. 190ff.), die in quantitativer Hinsicht am besten an einigen Silikaten (Permutiten, Zeolithen) und einigen synthetischen Harzen [siehe die übersichtliche Arbeit Grießbachs (6)] erforscht wurde. Es gibt aber zwischen dem Basenaustausch am Stärkekorn und dem an Silikaten bzw. Harzen einen gewissen Unterschied. Die Schnelligkeit, mit der sich der Basenaustausch einstellt, berechtigt zu der Annahme, daß sich der größte Teil der austauschbaren Kationen an der Oberfläche des Stärkekorns befindet. Bei den Silikaten dagegen treten die Ionen in die Öffnungen des Kristallgitters ein (5).

Die Beschaffenheit der Kationen in der elektrischen Doppelschicht wirkt auch auf die Eigenschaften der Stärke selbst ein; beachtenswert ist namentlich der Einfluß verschiedener Elektrolyte auf das elektrokinetische Potential (19), auf das elektrische Leitvermögen von Stärkepasten (3), auf die Verkleisterungstemperatur (3, 17), auf die Viskosität der Stärke (4) und ähnliches. Es ist wahrscheinlich, daß sich manche unterschiedliche Ergebnisse, zu denen verschiedene Autoren unter scheinbar gleichen Bedingungen gekommen sind, dadurch erklären lassen, daß das Gleichgewicht bei dem Basenaustausch nicht immer berücksichtigt wurde.

In vorliegender Arbeit untersuchten wir den Einfluß von $FeCl_3$- und $CaCl_2$-Lösungen auf die Aschenzusammensetzung der Kartoffelstärke. Diese beiden Ionen (Ca^{++} und Fe^{+++}) kommen nämlich bei der industriellen Stärkegewinnung am meisten in Betracht. Kalzium ist ein Kation, das in den Schwemmwässern immer vorhanden ist, Eisen ist eine am wenigsten gern gesehene Komponente, weil sie die Stärke verfärbt und minderwertig macht.

Arbeitsmethoden und Versuchsergebnisse.

Die im Handel vorkommende Kartoffelstärke, deren Asche größtenteils Kalzium aufwies, wurde mit Lösungen von Kalziumchlorid und Eisen(III)-chlorid, die im Liter Wasser 0,1 Salzäquivalent enthielten, gewaschen.

Wir suspendierten 100 g Kartoffelstärke in 2 Litern des Elektrolyten, worauf 2 Stunden lang gerührt wurde. Innerhalb dieses Zeitraumes wird praktisch das Gleichgewicht erlangt. Zwecks Beseitigung des Elektrolytüberschusses wurde die Stärke zentrifugiert und mit neutralem destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Cl^--Reaktion des ablaufenden Wassers gewaschen. Durch eifriges Waschen der Stärke mit destilliertem Wasser, besonders wenn es viel Kohlensäure enthält, lassen sich, wie van der Hoeve (7) und Magidson (11) nachgewiesen haben, sämtliche Kationen durch Wasserstoffionen ersetzen. Wir beobachteten diese Erscheinung ebenfalls, namentlich beim Auswaschen ammoniumhaltiger oder alkalische Metalle enthaltender Stärke. Viel widerstandsfähiger gegen destilliertes Wasser ist Stärke, deren Gegenionen aus Ca^{++} oder Fe^{+++} bestehen, so daß das Gleichgewicht durch das Wasser nicht erheblich gestört wird. Die ausgewaschene Stärke wurde an der Luft getrocknet und analysiert. Die Temperatur des Elektrolyten beim Rühren der Stärke und diejenige des Waschwassers war stets 25°.

In dem lufttrockenen Muster ermitteln wir Kalzium, Eisen, Phosphor und den Wassergehalt. Kalzium und Eisen bestimmten wir in der nach der Verbrennung der Stärke erhaltenen Asche.

Die mit der Stärke in Berührung gestandenen Eisenchlorid- und Kalziumchloridlösungen bildeten die folgende Reihe: die erste Lösung enthielt in einem Liter 0,1 $CaCl_2$-Äquivalente, die letzte 0,1 $FeCl_3$-Äquivalente. Dazwischen liegen Gemische dieser beiden Lösungen in verschiedenem Verhältnis.

Die Zusammensetzungen der Lösungen und Analysenergebnisse der Stärke sind in Tabelle I enthalten.

Tabelle I.

Versuchs-Nr.	Elektrolytkonzentration (in Äquivalenten)		Zusammensetzung von Stärketrockensubstanz			
	$FeCl_3$	$CaCl_2$	Asche Proz.	Phosphor Proz.	Eisen $M_{(Fe^{+++})}$ Proz.	Kalzium $M_{(Ca^{++})}$ Proz.
1	0,10	0,00	0,412	0,120	0,150	0,0000
2	0,09	0,01	0,401	0,123	0,146	0,0008
3	0,08	0,02	0,397	0,124	0,141	0,0021
4	0,07	0,03	0,387	0,124	0,129	0,0036
5	0,06	0,04	0,373	0,122	0,125	0,0050
6	0,05	0,05	0,362	0,120	0,120	0,0076
7	0,04	0,06	0,340	0,117	0,113	0,010
8	0,03	0,07	0,336	0,122	0,106	0,014
9	0,02	0,08	0,324	0,124	0,087	0,018
11	0,01	0,09	0,287	0,126	0,089	0,0224
11	0,00	0,10	0,224	0,127	0,000	0,049

Diskussion der Ergebnisse.

Da käufliche Kartoffelstärke in der elektrischen Doppelschicht überwiegend Kalziumionen enthält, ging bei Berührung der Stärke mit Eisen(III)chloridlösung überwiegend der Aus-

tausch von Eisen für Kalzium vor sich. Diese Reaktion kann schematisch wie folgt ausgedrückt werden:

$$\begin{matrix} \\ \\ \end{matrix}\!\!\left\| \begin{matrix} Ca^{++} \\ Ca^{++} \\ Ca^{++} \end{matrix} \right\| + 2\,Fe^{+++} \rightleftarrows \left\| \begin{matrix} Fe^{+++} \\ Fe^{+++} \end{matrix} \right\| + 3\,Ca^{++}. \qquad [1]$$

Man könnte erwarten, daß die Stärkezusammensetzung nach erreichtem Gleichgewicht bloß von der Zusammensetzung des Elektrolyten abhängt. Wird z. B. Stärke mit hinreichenden Mengen einer Lösung, die 0,05 $CaCl_2$-Äquivalente und 0,05 $FeCl_3$-Äquivalente enthält, gewaschen, so sollte man immer unabhängig von der Zusammensetzung der Gegenionen der Ausgangsstärke zu dem gleichen Ergebnis kommen. Renold (16) hat darauf aufmerksam gemacht, daß bei den Permutiten die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials auf das schließliche Basengleichgewicht verhältnismäßig sehr stark einwirkt. Bei unseren Versuchen beobachteten wir, daß sich aus der NH_4^+-Stärke sehr leicht beliebige Stärkesalze (Na^+, K^+, Ca^{++}, Ba^{++}, Ag^+, UO_2^{++}, Cu^{++}, Fe^{+++}) herstellen lassen. Andererseits war es möglich, aus Na^+- und K^+-Stärke ganz leicht durch Auswaschen mit Ammoniumchloridlösung die NH_4^+-Stärke zu gewinnen, die Bereitung dieser Stärkesalze aus Ca^{++}-, Ba^{++}- oder Fe^{+++}-Stärke gestaltete sich aber schon schwieriger. Kalzium und Barium ließen sich durch Ammonium um so besser austauschen, je frischer das Präparat war. Bei älteren Präparaten der Ca^{++}- bzw. Ba^{++}-Stärke war der Austausch nur unvollständig. Die Beseitigung des Ca^{++}- und Ba^{++}-Restes war nur mittels verdünnter Säuren möglich. Frische Fe^{+++}-Stärkepräparate enthalten nur einen kleinen, durch andere Ionen ersetzbaren Anteil von Eisen. Sobald die Fe^{+++}-Stärke, namentlich bei höheren Temperaturen, trocken geworden war, konnte ein Austausch des Eisens überhaupt nicht bewirkt werden. Auf diese Besonderheit der Fe^{+++}-Stärke werden wir später noch zurückkommen.

Um die Verteilung der Kationen zwischen Lösung und fester Phase rechenmäßig zum Ausdruck zu bringen, empfehlen verschiedene Forscher zumeist aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleitete verschiedene Formeln. Die Mehrzahl der Autoren rechnet aber weder mit der thermodynamischen Ionenkonzentration in der Lösung, noch mit der Aktivität der Gegenionen an der Oberfläche der festen Phase; sie setzen einfach die analytische Konzentration in ihre Formel ein. Da dann die Ergebnisse mit dem dieser Art formulierten Massenwirkungsgesetz auf rechnerischen Wege begreiflicherweise mit dem Experiment nicht übereinstimmen, führen sie in ihre Gleichungen verschiedene Korrektionsglieder ein. Diesbezügliche Literaturübersicht siehe z. B. bei Tendeloo (22) und Møller (12).

Bezeichnet man die Aktivität der Ca^{++}- bzw. Fe^{+++}-Ionen in der Lösung $a_{Ca^{++}}$ und $a_{Fe^{+++}}$, die Aktivität der Gegenionen mit $a_{(Ca^{++})}$ und $a_{(Fe^{+++})}$, so kann man auf Grund des Massenwirkungsgesetzes für die Reaktion [1] die folgende Gleichung einführen:

$$\frac{a^3_{(Ca^{++})} \cdot a^2_{Fe^{+++}}}{a^3_{(Fe^{+++})} \cdot a^3_{Ca^{++}}} = K', \qquad [2]$$

wo K' die Gleichgewichtskonstante darstellt. Da die Ionenaktivität dem Produkt aus der analytischen Konzentration C und dem Aktivitätskoeffizienten f gleich ist, kann die Gleichung [2] auch wie folgt formuliert werden:

$$\frac{[C_{Fe^{+++}} \cdot f_{Fe^{+++}}]^2}{[C_{Ca^{++}} \cdot f_{Ca^{++}}]^3} = K' \frac{[C_{(Fe^{+++})} \cdot f_{(Fe^{+++})}]^2}{[C_{(Ca^{++})} \cdot f_{(Ca^{++})}]^3}. \qquad [2a]$$

Die Aktivitätskoeffizienten der in der Lösung vorhandenen Ca^{++}- und Fe^{+++}-Ionen kann man in der bekannten Weise nach G. N. Lewis (10) auf Grund der folgenden zwei Voraussetzungen berechnen: 1. Die Aktivitätskoeffizienten der Ionen sind in der ersten Annäherung bloß eine Funktion der Ionenstärke der Lösung

$$\mu = \frac{\sum_1^x C_x Z^2_x}{2} \qquad [3]$$

(C_x bedeutet die Konzentration der Ionenart x, Z ist ihre Valenz). 2. Die Aktivitätskoeffizienten der K^+- und Cl^--Ionen sind gleich.

Aus Gleichung [3] geht hervor, daß die Ionenstärke eine additive Eigenschaft ist. Jedes positive oder negative Ion steigert die Ionenstärke unabhängig von den anderen Ionen je nach Valenz und Konzentration. Normallösungen von KCl und NaCl haben dieselbe Ionenstärke, ebenso auch Gemische dieser Lösungen. Wenn demnach in der Lösung irgendeine Reaktion verläuft, bei der ein Ion durch ein anderes Ion derselben Valenz ausgetauscht wird, so bleibt die Ionenstärke der Lösung unverändert. Da ferner für die Größe der Aktivitätskoeffizienten nach Lewis nur die Ionenstärke maßgebend ist, werden bei solcher Reaktion auch die Aktivitätskoeffizienten der Ionen nicht geändert.

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Ca^{++}- und Fe^{+++}-Ionen in unseren Lösungen benutzen wir die Angaben aus den Tabellen von Landolt—Börnstein—Roth—Schell (9). Es sind darin die mittleren Aktivitätskoeffizienten von $FeCl_3$ bei etwa 0° angeführt, während wir für die Aktivitätskoeffizienten von $CaCl_2$-Lösungen die Angaben für 25° (Temperatur, bei der unsere Versuche ausgeführt wurden) gewählt haben. Die Aktivitätskoeffizienten der Eisenchloridlösungen bei 0° sind von denjenigen

bei 25° etwas abweichend, aus welchem Grund wir bei der Berechnung einen gewissen Fehler begehen, der sich darin äußert, daß für den Wert der Gleichgewichtskonstante K' eine etwas andere Zahl erhalten wird.

Die Aktivitätskoeffizienten der Gegenionen sind nicht bekannt. Die Ionenstärke in der Nähe der Stärkekornoberfläche hängt einesteils von der Konzentration und Valenz der Gegenionen, anderteils von der Kraftwirkung des kolloiden Anions ab. Der Einfluß der Gegenionen auf die Ionenstärke läßt sich durch Formel $\mu_+ = \frac{CZ^2}{2}$ ausdrücken; die Wirkung der negativ geladenen Oberfläche des Stärkekorns sei mit μ_- bezeichnet. Die Ionenstärke an einer bestimmten, nahe der Stärkekornoberfläche gelegenen Stelle ist dann

$$\mu = \mu_+ + \mu_- = \frac{CZ^2}{2} + \mu_- . \qquad [4]$$

Die absolute Größe der beiden Additionsglieder ist eine Funktion der Entfernung von der Oberfläche. An einer bestimmten Stelle ist μ_- konstant (insofern die spezifische Ladung der Oberfläche, nämlich die Anzahl der Ladungen auf einem cm² kolloiden Ions, unverändert blieb); die absolute Größe μ_+ ist von der Konzentration und der Valenz der Gegenionen an der gegebenen Stelle abhängig.

Wie ändern sich nun die Aktivitätskoeffizienten der Gegenionen beim Basenaustausch? Ziehen wir zunächst den einfachsten Fall des Austausches von Ionen gleicher Valenz in Betracht, beispielsweise die Reaktion, die entsteht, wenn man Na^+-Stärke in Berührung mit einem Kaliumsalz bringt:

$$— \,|\, Na^+ + K^+ \rightleftarrows — \,|\, K^+ + Na^+ .$$

Da der Ionenaustausch äquivalent ist und da es sich ferner in unserem Fall um Austausch von Ionen gleicher Valenz handelt, ist die gesamte Ionenzahl in der elektrischen Doppelschicht vor und nach dem Austausch gleich.

Wird infolge des Ionenaustausches die Struktur der elektrischen Doppelschicht nicht geändert, d. h. ist nach dem Austausch jedes K^+-Ions an derselben Stelle, die vor dem Austausch das Na^+-Ion einnahm, lokalisiert, so wirkt der Ionenaustausch auf die Ionenkonzentration an beliebiger Stelle nicht ein. Wie aus den früheren Betrachtungen hervorgeht, ändern sich in diesem Falle weder die Ionenstärke, noch auf Grund des Postulates von Lewis die Aktivitätskoeffizienten der reagierenden Gegenionen. In der aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Gleichung

$$\frac{a_{Na^+}}{a_{K^+}} = K' \frac{C_{(Na^+)} \cdot f_{(Na^+)}}{C_{(K^+)} \cdot f_{(K^+)}}$$

sind die Größen $f_{(Na^+)}$ und $f_{(K^+)}$ konstant, und man kann sie in die Gleichgewichtskonstante einbeziehen. Unter diesen Voraussetzungen ist das Verhältnis der Aktivitäten beider Ionen in der Lösung proportional ihrem Konzentrationsverhältnis:

$$\frac{a_{Na^+}}{a_{K^+}} = K^* \frac{C_{(Na^+)}}{C_{(K^+)}} . \qquad [5]$$

Diese Gleichung deckt sich im Wesen mit derjenigen Møllers (12), der jedoch von dem Brönstedschen Prinzip der spezifischen gegenseitigen Wirkung von Ionen ausgeht (2) und demnach auf die Struktur der elektrischen Doppelschicht keine Rücksicht nimmt.

Gleichung [5] behält solange ihre Geltung, als sich das Verhältnis $\frac{f_{(Na^+)}}{f_{(K^+)}}$ nicht ändert. Es ist daher nicht notwendig, daß die absoluten Werte der Aktivitätskoeffizienten $f_{(Na^+)}$ und $f_{(K^+)}$ unverändert bleiben müssen. Beim Ionenaustausch kann es wohl vorkommen, daß sich zugleich die Verteilung der Gegenionen um die kolloiden Teilchen verändert, es kommen z. B. die Gegenionen an die Oberfläche des Stärkekorns näher heran. Dann ändert sich an einer jeden Stelle der elektrischen Doppelschicht die Ionenstärke, sie vergrößert sich zum Beispiel.

Wie sich das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten der beiden Gegenionen verändert, hängt von der individuellen Natur der Ionen ab. Zur Orientierung genügt es auszurechnen, wie das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten der beiden Ionen von der Ionenstärke abhängt. So ist z. B. das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten $\frac{f_{Na^+}}{f_{K^+}}$ von der Ionenstärke fast unabhängig. Bei dem Austausch der Na^+-Ionen durch K^+-Ionen oder umgekehrt bleibt das Verhältnis der beiden Koeffizienten auch in dem Fall konstant, in dem sich die Gegenionen der Oberfläche annähern oder von ihr entfernt würden. Demgegenüber ändert sich das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten Na^+ und Tl^+ bedeutend, besonders bei größeren Werten der Ionenstärke; in diesem Falle kann man erwarten, daß mit der Strukturänderung der elektrischen Doppelschicht auch eine Änderung der Reaktionskonstante hervorgerufen wird. Nach Debye-Hückels Theorie der starken Elektrolyte erscheint der Aktivitätskoeffizient des Ions x durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\ln f_x = - \frac{e_0 z_x^2 \varkappa}{2 \varepsilon kT (1 + \varkappa a)} , \qquad [6]$$

wo $\varkappa^2 = \frac{8 \pi e_0^2 N_L}{\varepsilon kT} \mu$, e_0 Einheitsladung, z_x die Wertigkeit des Ions x, k Boltzmann-Konstante, ε Dielektrizitätskonstante, T absolute Temperatur, N_L Loschmidtsche Zahl, μ Ionenstärke bedeutet. a ist Durchmesser der Ionen-

wirkungsphäre oder der sog. „Ionendurchmesser". Gemäß Gleichung [6] ist in Lösungen von gleicher Ionenstärke der Aktivitätskoeffizient zweier Ionen von gleicher Valenz nur von dem Durchmesser der Ionenwirkungsphäre a abhängig. Ist der Durchmesser der Wirkungsphäre zweier Ionen gleich, dann kommt das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten zweier Ionen an 1 heran und erfährt durch die Ionenstärke keine Änderung. Falls sich das Aktivitätskoeffizientenverhältnis mit der Ionenstärke ändert, unterscheiden sich die beiden Ionen durch ihren Wirkungssphärendurchmesser. Es läßt sich daher erwarten, daß bei Austausch zweier Ionen, die eine größere Abweichung ihrer Wirkungssphärendurchmesser aufweisen, Abweichungen von der Gleichung [5] zu bemerken sein werden.

Handelt es sich um Austausch von Ionen verschiedener Valenz, z. B. um Austausch zwischen Fe^{+++} und Ca^{++}, dann kann der Gleichung [5] die nachstehende Form gegeben werden:

$$\frac{a^2_{Fe^{+++}}}{a^3_{Ca^{++}}} = K^* \frac{C^2_{(Fe^{+++})}}{C^3_{(Ca^{++})}} \cdot \qquad [7]$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß $\frac{f^2_{(Fe^{+++})}}{f^3_{(Ca^{++})}}$ im Verlauf des Austausches konstant ist. Wenn sich dieses Verhältnis mit der Inonenstärke nicht ändert, läßt sich die Geltung der Gleichung [7] auch in dem Fall erwarten, daß sich im Laufe des Austausches die Verteilung der Gegenionen um ein kolloides Anion verändert. Die Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{f^2_{(Fe^{+++})}}{f^3_{(Ca^{++})}}$ von der Ionenstärke ist in Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II.

Ionenstärke	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
$\frac{f^2_{(Fe^{+++})}}{f^3_{(Ca^{++})}}$	1,9	1,8	2,1	2,1	1,9	1,6	2,3
	bei der Temperatur von etwa 0°						

Der Durchschnittswert des in Betracht gezogenen Verhältnisses beträgt 1,96, regelmäßige Änderungen mit der Ionenstärke sind nicht wahrzunehmen. Die Abweichungen der Einzelwerte vom Durchschnitt müssen für experimentelle Fehler gehalten werden. Man kann daher erwarten, daß für den Kationenaustausch, den wir zum Gegenstand unserer Untersuchungen gemacht haben, die Gleichung [7] wenigstens in groben Umrissen gelten wird.

Zur Verifizierung der Gleichung [7] sei anstatt $C_{(Fe^{+++})}$ bzw. $C_{(Ca^{++})}$ der Gehalt der bezüglichen Elemente in 100 g Trockensubstanz der Stärke $M_{(Fe^{+++})}$ bzw. $M_{(Ca^{++})}$ eingesetzt, und die Gleichgewichtskonstante K, die der Konstante K^* der Gleichung [7] proportional ist, berechnet zu:

$$K = \frac{a^2_{Fe^{+++}}}{a^3_{Ca^{++}}} \cdot \frac{M^3_{(Ca^{++})}}{M^2_{(Fe^{+++})}} \cdot \qquad [8]$$

Das Ergebnis der Berechnung ist in der Tabelle III enthalten. Der Durchschnittswert der K-„Konstante" beträgt 0,000 35. Dieser Wert sinkt systematisch mit steigender Aktivität des Fe^{+++}-Ions bzw. mit sinkender Aktivität des Ca^{++} in Lösung. Eine Erklärung dieser Erscheinung ist in irgendeiner im Verlauf des Ionenaustausches vor sich gehenden Neben-

Tabelle III.

Versuchsnummer	Ionenstärke der Lösung	Ionenaktivitäten in der Lösung $a_{Fe^{+++}}$	Ionenaktivitäten in der Lösung $a_{Ca^{++}}$	Gleichgewichtskonstante K	Abweichungen von Durchschnitt $K - \overline{K}$
1	0,200	0,0058	0,00000	—	—
2	0,195	0,0053	$0,0010_6$	(0,00058)	—
3	0,190	0,0047	$0,0035_8$	0,00023	— 0,00012
4	0,185	$0,0041_5$	$0,0054_0$	0,00031	— 0,00004
5	0,180	0,0036	$0,0072_8$	0,00035	0,00000
6	0,175	0,0030	$0,0091_5$	0,00036	+ 0,00001
7	0,170	0,0024	0,0111	0,00033	— 0,00002
8	0,165	$0,0018_4$	0,0130	0,00038	+ 0,00003
9	0,160	$0,0014_7$	0,0150	0,00049	+ 0,00014
10	0,155	$0,0006_2$	$0,016_9$	(0,00011)	—
11	0,150	0,0000	$0,018_9$	—	—

Durchschnitt $\overline{K} = 0{,}00035$

reaktion zu suchen. Nach Gleichung [8] kann K sinken, wenn z. B. mit steigender Konzentration des in der Lösung vorhandenen Fe^{+++}-Ions der Eisengehalt an der Oberfläche der Stärke $M_{(Fe^{+++})}$ unverhältnismäßig rasch ansteigt. Wahrscheinlich ist in der Fe^{+++}-Stärke, nur ein kleiner Anteil Eisen als Fe^{+++}-Ion enthalten, ein viel größerer Teil ist so gebunden, daß er an dem Gleichgewichtsaustausch der Ionen nicht teilnimmt.

Abweichendes Verhalten der Fe^{+++}-Stärke.

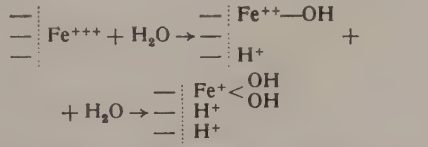
Die Fe^{+++}-Stärke weicht in mehrfacher Hinsicht von solchen Stärken ab, die von einwertigen Gegenionen umhüllt sind. Ausgewaschene und ausgetrocknete NH_4^+-Stärke z. B., die zum zweitenmal in NH_4Cl-Lösung suspendiert und wieder gewaschen und getrocknet wurde, enthält gleiche Ammoniummengen wie die ursprüngliche NH_4-Stärke. Hingegen bindet getrocknete Fe^{+++}-Stärke aus Eisen(III)chloridlösung einen weiteren Anteil Eisen.

In der Tabelle IV sind die in derart dargestellten Fe^{+++}-Stärken gegenwärtigen Mengen Eisen angeführt. Muster I besteht aus NH_4-Stärke, die mit einer Lösung, die im Liter 0,1 Äquivalent $FeCl_3$ enthielt, in Berührung belassen wurde; Muster II ist Stärke I, die nach Trocknung in derselben Lösung wieder suspendiert wurde; Muster III: Stärke II in $FeCl_3$-Lösung wieder suspendiert; Muster IV ist getrocknete Stärke III, die mit der $FeCl_3$-Lösung in Berührung belassen wurde, und schließlich das Muster, das wie die vorigen Stärkepräparate mit Wasser abgewaschen und hierauf getrocknet wurde.

Tabelle IV.

Muster	Fe-Gehalt in der Trockensubstanz Proz.	Differenz
I	0,16	
II	0,23	0,07
III	0,39	0,13
IV	0,51	0,12

Die Fe^{+++}-Stärke hydrolysiert offenbar, namentlich bei höherer Temperatur, während des Trocknens. Die Hydrolyse der Fe^{+++}-Stärke kann schematisch wie folgt veranschaulicht werden:



Die Oberfläche des Stärkekorns sättigt sich teilweise mit Wasserstoffionen, die bei wiederholtem Suspendieren in $FeCl_3$-Lösung durch weitere Fe^{+++}-Ionen ersetzt werden können. Eine teilweise Hydrolyse der Fe^{+++}-Stärke tritt wahrscheinlich schon in der Lösung vor dem Trocknen ein. Für diese Annahme spricht die große Menge Eisen, die in Gegenwart von $CaCl_2$ an Stärke gebunden wurde (Tabelle I).

Die —OH-Gruppe, die in unmittelbarer Berührung mit dem Elektrolyt steht, ist dissoziationsfähig, wobei eine Vorzeichenänderung der Stärkeoberflächenladung vor sich geht. Die Oberfläche der NH_4-Stärke, die von Kationen umhüllt war, wies negative Ladung auf, die Oberfläche der Fe^{+++}-Stärke ist positiv geladen. Die Änderung der Oberflächenladung der Stärke muß sich nach Außen hin, z. B. durch Vorzeichenänderung des elektrokinetischen Potentials der Stärkesuspensionen zeigen. Schkodin (18) beobachtete tatsächlich eine Vorzeichenänderung des ξ-Potentials der in Eisenchloridlösung suspendierten Stärke.

Die Fe^{+++}-Stärke ist demnach zum Unterschied von der NH_4-Stärke von Anionen umhüllt, gemäß der Nomenklatur Paulis stellt sie ein Basoid dar und ist deshalb des Anionenaustausches fähig. Beläßt man eine gut gewaschene, durch Einwirkung der $FeCl_3$-Lösung bereitete Suspension der Fe^{+++}-Stärke in Berührung mit einer Lösung von z. B. Kaliumsulfat, wird das Filtrat nach Zusatz von $AgNO_3$ schwache Opaleszenz aufweisen, zum Beweis dessen, daß zwischen Cl^- und SO_4^{--} ein Austausch stattgefunden hat. Ähnlich verhalten sich, wie Jenny (8) beobachtete, auch Permutite, die mit Salzlösungen des Fe^{+++} oder Al^{+++} in Berührung belassen wurden.

Die große Eisenmenge, die nach dem Austrocknen an Stärke gebunden ist, kann man aber nicht durch bloße Hydrolyse der Fe^{+++}-Ionen erklären. Würde die Aufnahme weiterer Eisenanteile nur durch Verdrängung der bei der Hydrolyse der Fe^{+++}-Ionen entstehenden Wasserstoffionen herbeigeführt sein, so müßte sich die Menge aufgenommenen Eisens nach jeder Trocknung verringern. Wie aber aus Tabelle IV ersichtlich ist, war die von der Stärke nach dem ersten Austrocknen gebundene Eisenmenge sogar größer. Wahrscheinlich verläuft die Ablagerung weiteren Eisens in ähnlicher Weise wie das Wachstum der kolloiden Partikeln beim Eisenhydroxydsol: auf die ursprünglichen Fe^{+++}-Ionen lagern sich weitere ab, bis ein Kolloidpartikel entsteht, das aus vielen Atomen Eisen zusammengesetzt ist. Die Fe^{+++}-Stärke ist nach mehrfachem Austrocknen und Einweichen in Eisen(III)chloridlösung von mehreren Schichten Eisenatomen umhüllt, die ähnlich wie bei den Solen des Eisenhydroxyds Gitterstruktur aufweisen (1)

Die Konstitution der durch Behandlung mit $FeCl_3$-Lösung bereiteten Fe^{+++}-Stärke läßt sich durch eine schematische Formel ausdrücken, die derjenigen der Eisenhydroxydsole ähnlich ist (13, s. 526):

$$[(\text{Stärke}^- + x\,FeO^+) + (Fe_2O_3 + n\,H_2O)_y + z\,FeOCl \cdot FeO^+] + Cl^-.$$

Ein Unterschied besteht nur darin, daß sich inmitten des „Kolloidpartikels" das Stärkekorn befindet.

Zusammenfassung.

1. Es wurde der Austausch der Fe^{+++}- und Ca^{++}-Ionen an Kartoffelstärkekörnern untersucht.

2. Zur rechnerischen Auswertung der Ergebnisse wurde eine Gleichung benützt, die aus dem Massenwirkungsgesetz hervorgeht; anstatt der Lösungskonzentrationen wurden aber die Ionenaktivitäten in Rechnung gezogen.

3. Zur qualitativen Beurteilung des Verhältnisses der Aktivitätskoeffizienten der an der Oberfläche des Stärkekorns sich befindenden Ionen verwendeten wir die Hypothese Lewis von der Unabhängigkeit der Ionenaktivitätskoeffizienten. Aus diesen Vorstellungen geht hervor, daß bei Austausch gleichwertiger Ionen das Verhältnis der Aktivitäten der in Lösung vorhandenen Ionen dem Verhältnis der Ionenkonzentration an der Azidoidoberfläche proportional ist, sofern das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten der beiden Ionen sich nicht mit der Ionenstärke ändert. Bei dem Austausch von Ionen verschiedener Valenz sind die Verhältnisse komplizierter.

4. Beim Austausch der Fe^{+++}- und Ca^{++}-Ionen an Stärkekornoberflächen verlaufen wahrscheinlich Nebenreaktionen, die die beschriebenen Beziehungen komplizieren.

5. Es wurden die Eigenschaften der Kartoffelstärke, die Fe^{+++}-Ionen als Gegenionen aufweist, näher untersucht. Unter dem Einfluß von Wasser und durch Austrocknen der Stärke wird Fe^{+++} abhydrolysiert; die ausgetrocknete Stärke kann aus Lösungen von Eisen(III)salzen einen weiteren Anteil von Eisen aufnehmen. Die Oberfläche einer solchen Stärke weist ähnliche Eigenschaften wie die Oberfläche der Kolloidpartikeln des Eisenhydroxydsols auf.

Schrifttum.

1. J. Böhm, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 203 (1925).
2. J. N. Brønsted, J. Amer. chem. Soc. **44**, 877 (1922); **45**, 2898 (1923).
3. J. Dědek, B. Jelínek und I. Kulčickyj, Ann. Fermentat. **2**, 79 (1936); **2**, 400 (1936).
4. J. Dědek, B. Jelínek und I. Kulčickyj, Ann. Fermentat. **3**, 257 (1937).
5. H. J. Emeléus und J. S. Anderson, Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie (Berlin 1940), 183ff.
6. R. Grießbach, Über die Herstellung und Anwendung neuerer Austauschadsorbentien, insbesondere auf Harzbasis (Berlin 1939, Chemie).
7. J. A. van der Hoeve, H. G. Bungenberg de Jong und H. R. Kruyt, Kolloidchem. Beih. **39**, 105 (1933).
8. H. Jenny, Kolloidchem. Beih. **23**, 467 (1927).
9. Landolt—Börnstein—Roth—Schell, Physikylisch-chemische Tabellen (Berlin). V. Aufl. Mittlerer Aktivitätskoeffizient von KCl: Erg. IIb, 1121; mittlerer Aktivitätskoeffizient von $CaCl_2$: Erg. IIIc, 2141; mittlerer Aktivitätskoeffizient $FeCl_3$: Erg. IIb, 1118.
10. G. N. Lewis und M. Rendall, Thermodynamics (New York 1923), 373ff.
11. O. J. Magidson und A. G. Bajtschikow, Shurnal Chimitscheskoi Promyschlennosti **6**, 1098 (1929); Ref. nach Chem. Zbl. **1930** I, 953.
12. J. Møller, Kolloidchem. Beih. **46**, 1 (1937).
13. W. Pauli und E. Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929).
14. C. C. Palith und N. R. Dhar, J. physic. Chem. **30**, 939 (1926); **32**, 1263 (1928).
15. Th. Posternak, Helv. chim. Acta **18**, 1351 (1935).
16. A. Renold, Kolloidchem. Beih. **43**, 9 (1935).
17. W. A. Richardson und R. S. Higginbotham, Nature (London), **146**, 234 (1940).
18. A. M. Schkodin, Colloid-J. **5**, 411 (1939; Ref. nach Chem. Zbl. **1939** II, 2624.
19. M. Samec, Kolloidchemie der Stärke (Dresden und Leipzig 1927), 19; Kolloidchem. Beih. **6**, 34 (1914).
20. M. Samec, Chem. Listy Vědu Průmysl **26**, 451 (1932).
21. M. Samec, Kolloidchem. Beih. **28**, 155 (1929).
22. H. J. C. Tendeloo, Chem. Weekbl. **35**, 83 (1938).
23. H. Tryller, Chemiker-Ztg. **44**, 833 (1920).

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Über die Formel der Graphitsäure.

Bemerkungen zu der Veröffentlichung „Permutoide" von H. Kautsky in der „Kolloid-Zeitschrift" **102**, 1 (1943).

Von Ulrich Hofmann (Wien). (Eingegangen am 7. März 1943)

In der bezeichneten Arbeit schreibt H. Kautsky in einem kurzen Bericht über die Graphitsäure von der von Thiele seinerzeit angegebenen Formel $C_6(OH)_3$: „Diese Formel steht in bestem Einklang mit den chemischen und kolloiden Eigenschaften der Graphitsäure". — „Meines Wissens ist Thiele bisher kein Fehler in der analytischen Ermittlung der Graphitsäureformel nachgewiesen worden, so daß dieselbe unverändert zur Diskussion steht."

Dies gibt die Veranlassung, darauf hinzuweisen, daß 1934 A. Frenzel und ich[1]) zu der analytischen Ermittlung der Zusammensetzung des Graphitoxyds bzw. der Graphitsäure von Thiele[2]) Stellung genommen haben. Das Ergebnis war kurz folgendes:

Die Allgemeingültigkeit der Formel von Thiele $C_6(OH)_3$ ist widerlegt dadurch, daß aus-

[1]) U. Hofmann, A. Frenzel und E. Csalán, Liebigs Ann. Chem. **510**, 1 (1934).

[2]) H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 145 (1930).

reichend oxydierte Graphitoxydpräparate, wenn sie sorgfältig mit Wasser ausgewaschen werden und vor der Verbrennung vorsichtig aber ausreichend getrocknet werden, eine analytische Zusammensetzung geben, deren H-Gehalt weit unter dem von der Formel verlangten Wert liegt. Diese Graphitoxydpräparate behalten auch nach dem Trocknen alle charakteristischen Eigenschaften, wie die explosive Zersetzung beim raschen Erwärmen, das Eintauschvermögen für Kationen und vor allem die innerkristalline Quellung. Die Verbrennung ergab z. B. 59,47, 59,42 Proz. C, 1,02, 1,01 Proz. H, 0,92 Proz. K_2O, 4,2 Proz. SO_3. Hieraus errechnet sich ein C:H-Verhältnis von 6:1,24 und wenn der Rest als O gerechnet wird, eine „Formel": $C_6O_{2,6}H_{1,24}$.

Diese Formel gibt aber nur eine zufällige Zusammensetzung an. Je nach den Zufälligkeiten der Darstellung schwanken die Werte in weiten Grenzen. Stets aber bleibt der H-Gehalt unter dem von Thieles Formel verlangten Wert, wie die vielen von uns seitdem ausgeführten Verbrennungen zeigen[3]).

Wir haben aber auch gezeigt, worin ein Fehler bei Thieles Ermittlung der Zusammensetzung gelegen haben kann: Thiele hat seine Graphitsäurepräparate mit Eisessig, dann mit Äther gewaschen und schließlich bei 70° C im Vakuum getrocknet. Als wir frisch dargestellte Graphitsäure nach diesem Verfahren behandelten, erhielten wir bei der Verbrennung ein C:H-Verhältnis von 6:2,22, also wesentlich mehr H als sonst. Darauf kochten wir dieses Präparat mit Wasser sorgfältig aus und erhielten nach Trocknen ein C:H-Verhältnis von 6:1,18, wie dies auch unseren sonstigen Bestimmungen entsprach. Die Erklärung liegt also wahrscheinlich darin, daß das Graphitoxyd bei dem Auswaschen nach Thiele Essigsäure und Äther festhält, die den zu hohen Gehalt an H bewirken. Das starke Adsorptionsvermögen von Graphitoxyd für solche und andere organische Flüssigkeiten hatten wir schon früher beobachtet[4]).

Da im Graphitoxyd außer O-Atomen auch —OH-Gruppen gebunden sind, wie dies von Thiele[5]) durch den Basenaustausch und von uns[6]) durch Basenaustausch und Methylierung nachgewiesen wurde, ist es freilich nicht ganz ausgeschlossen, daß auch Produkte existieren können, die nur OH-Gruppen enthalten und vielleicht sogar in ihrer Zusammensetzung der Formel von Thiele entsprechen. Es wäre sehr interessant, dieses „Graphithydroxyd" näher kennenzulernen. Sollte der Beweis seiner Existenz gelingen, so würde aber dadurch in keiner Weise unser Befund widerlegt sein, daß für alle unsere sorgfältig gereinigten und unzweifelhaft als Graphitoxyd identifizierten Präparate die Formel von Thiele nicht gilt.

Übrigens hat H. Thiele aus seiner Formel, um der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs Rechnung zu tragen, eine Struktur der Graphitsäure entworfen, in der je zwei Sechseckschichten durch C—C-Bindung aneinander gebunden sind. Jedes zweite C-Atom beteiligt sich an dieser Bindung, die anderen tragen —OH-Gruppen. Diese Struktur ist unvereinbar mit den bei der innerkristallinen Quellung auftretenden (00*l*)-Interferenzen. Sie würde infolge der starren Doppelschicht intensive Überstrukturinterferenzen einer höheren *c*-Identitätsperiode verlangen.

Es ist nicht möglich, für das Graphitoxyd eine bestimmte Formel anzugeben. Der H-Gehalt ist wahrscheinlich auch nach bestem Trocknen bei dem sehr hygroskopischen Produkt zum Teil auf festgehaltenes molekulares Wasser zurückzuführen, zum Teil entstammt er chemisch gebundenen OH-Gruppen. Der O-Gehalt ist außerdem sehr von dem Ausmaße der erreichten Oxydation abhängig. Die Zusammensetzung eines Graphitoxydpräparats wird darum am besten durch den von uns gewählten Oxydationsgrad angegeben, der dem C:O-Atomverhältnis entspricht, das die Verbrennung nach Abzug des dabei abgegebenen Wassers ergibt. Dieses C:O-Verhältnis kommt manchmal dem theoretischen Grenzwert 2 nahe, (wenn alle vierten Valenzen der C-Atome oxydiert sind) liegt aber meist zwischen 2,5 und 3,5, wie in dem oben angegebenen Fall, in dem es 3,01 beträgt.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die von Thiele für das Graphitoxyd vorgeschlagene Formel $C_6(OH)_3$ keine Allgemeingültigkeit besitzt, da mit Wasser gut ausgewaschene und ausreichend getrocknete Präparate stets einen bedeutend niedrigeren H-Gehalt besitzen.

Der hohe H-Gehalt der Formel von Thiele ist vielleicht durch festgehaltene zum Auswaschen verwendete organische Lösungsmittel wie Eisessig und Äther verursacht.

[3]) U. Hofmann und E. König, Z. anorg. allg. Chem. **234**, 311 (1937); U. Hofmann und R. Holst, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 754 (1939).
[4]) U. Hofmann und A. Frenzel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1248 (1930).
[5]) H. Thiele, Kolloid-Z. **80**, 1 (1937).
[6]) U. Hofmann und E. König, Z. anorg. allg. Chem. **234**, 311 (1937); U. Hofmann und R. Holst, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 754 (1939).

Über die Formel der Graphitsäure.

Von H. Thiele (z. Z. im Felde). (Eingegangen am 8. Juni 1943)

1. Anfangs hat Hofmann ein Graphitoxyd postuliert, aber niemals rein in Händen gehabt und analysiert. Sein Graphitoxyd ergibt bei der Analyse stets Wasserstoff.

2. Nach Bekanntwerden der Hydrophilie, der Säureeigenschaften und des Basenaustauschs sowie der Methylierbarkeit nimmt auch Hofmann Hydroxyl in der Graphitsäure an. Darin stimmen nun unsere Ergebnisse und ihre Deutungen überein.

3. Demgegenüber weichen die Auffassungen über die Anordnung der Sauerstoff- und Wasserstoffatome voneinander ab. Während Hofmann besonders auf Grund des Fehlens bestimmter Röntgeninterferenzen eine statistisch-regellose Anordnung postuliert, habe ich für jeden Kohlenstoffsechsring drei Hydroxylgruppen angenommen.

4. Auf weitere Diskussionen über die wahre Formel der Graphitsäure einzugehen erübrigt sich solange, bis neue experimentelle Daten hierzu erbracht worden sind.

* * *

Bemerkung zu voranstehender Mitteilung.

Wenn auch neue experimentelle Daten zur Sicherstellung der Konstitution des Graphitoxyds erwünscht sind, so glaube ich doch, schon auf Grund der alten experimentellen Daten nachgewiesen zu haben, daß jedenfalls die von Thiele angegebene Formel keine Allgemeingültigkeit besitzt. Ulrich Hofmann, Wien.

Referate.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Jirgensons, B.-Riga, **Über die Umwandlung einiger Sphäroproteine in Linearproteine bei Desaminierung.** (J. prakt. Chem. N. F. **161**, 181, 1943.)

Die Feststellung von W. M. Sandstrom (1930), daß bei der Desaminierung des Kaseins kein merklicher Abbau eintritt und daß nur die freien Aminogruppen der Lysinradikale mit der salpetrigen Säure reagieren, war auch von Jirgensons (1941) bestätigt worden. Die unerwartet hohe Viskosität der Lösungen des Desaminokaseins führte er auf den Übergang der verhältnismäßig kompakten, korpuskularen Moleküle in linearkolloide Teilchen zurück. Zur Klärung der allgemeinen Frage nach der Rolle der Aminogruppe der Lysinradikale bei der Knäuelung der Peptidketten dehnt er jetzt die Behandlung mit salpetriger Säure auf die Sphäroproteine Ovalbumin und Edestin aus. Beim Ovalbumin bewies die hohe Viskosität der verdünnten Lösungen den Übergang in die Linearform. Bei Edestin waren die Unterschiede gegenüber dem Unveränderten nicht so groß. Biegung und Zusammenlagerung der Peptidketten kann jedenfalls durch die freien Aminogruppen stark beeinflußt werden.

[Da auch konzentrierte Harnstofflösungen eine „Entwicklung" des vorher gewickelt gewesenen Ovalbumins bewirken, scheinen auch noch andere Möglichkeiten hierfür zu bestehen. Ref.] R. E. Lg.

Staudinger, H., W. Döhle und O. Heick-Freiburg i. Br., **Über topochemische Reaktionen der Zellulose.** (J. prakt. Chem. N. F. **161**, 191, 1943.)

Es wird anderen Zelluloseforschern vorgeworfen, daß sie den Begriff der topochemischen Reaktion (im Sinne von Kohlhörster) zu weit gedehnt haben. Denn um zu untersuchen, „wieweit die Reaktionsfähigkeit ein und derselben Zellulose von der Anordnung ihrer Makromoleküle abhängt, ist es notwendig, daß man Umsetzungen von verschiedenen Zellulosen prüft, die aus ein und demselben Makromolekül bzw. aus einem gleichartigen Gemisch von Makromolekülen bestehen und sich lediglich in bezug auf die Anordnung derselben im festen Zustand unterscheiden."

Solche Unterschiede von Zellulosen gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades, die sich nur durch verschiedenen Aufbau der Kristallite unterscheiden, werden hier bei der Azetylierung mit Essigsäureanhydrid-Pyridin nachgewiesen. Native Fasern wie Baumwolle und Zellstoffe sind halbaktiv. Die an sich inaktive merzerisierte Faser kann durch organische Lösemittel aktiviert werden. Die an sich inaktiven umgefällten Zellulosen werden durch organische Lösemittel hochaktiv. Faserzellulosen und umgefällte Zellulosen unterscheiden sich in ihrer Löslichkeit in NaOH und der Löslichkeit ihrer Azetate in organischen Lösemitteln. Deshalb sind in bezug auf Löslichkeit und Quellbarkeit zwei Gruppen zu unterscheiden: die gewachsenen Faserzellulosen und die umgefällten. Wahrscheinlich existieren von den übrigen Faserzellulosen die gleichen „Modifikationen". Während das topochemische Verhalten weitgehend unabhängig vom Polymerisationsgrad ist, besteht diese Abhängigkeit für Quellbarkeit uns Löslichkeit. R. E. Lg.

Staudinger, H., und W. Döhle, **Über Inklusionszellulosen.** (J. prakt. Chem. N. F. **161**, 219, 1943.)

Bei bestimmter Vorbehandlung halten verschiedene Zellulosesorten organische Lösemittel auch im Hochvakuum bei 100° C fest, während Wasser, das an die OH-Gruppen der Glukosereste durch Nebenvalenzen gebunden ist, im Hochvakuum schon in der Kälte vollständig entfernt wird. Das spricht gegen die Annahme von Molekularverbindungen der Zellulose mit den inkludierten organischen Lösemitteln. Deshalb wird für Zellulose, die homöopolare organische Lösemittel eingeschlossen haben, der Name „Inklussionszellulosen" (z. B. Pyridinzellulosen, Zyklohexanzellulosen) vorgeschlagen. Für die Anlagerung von Wasser durch Nebenvalenzen bleibt dagegen die Bezeichnung Zellulosehydrat.

Man könnte daran denken, daß die Lösemittel in vorher vorhandene Hohlräume in der Zellulose ein-

gekoppelt sind. Frey-Wyssling (Protoplasma 27, 372, 1937) hat geglaubt, letztere durch den Nachweis von Kristalliten, von Ag oder Au nach der Versilberung oder Vergoldung nachweisen zu können. Aber diese Beobachtung könnte auch gedeutet werden durch eine Sprengwirkung der wachsenden Kristallite. Auch andere Gründe werden gegen die Hohlraumtheorie angeführt. Es wird vielmehr angenommen, daß die Lösemittelmoleküle zwischen den Cellulosekette eingeklemmt sind und aus sterischen Gründen nicht herauswandern können. Diese Einklemmung zwischen die Fadenmoleküle macht es den OH-Gruppen der Glukosereste benachbarter Zellulosemoleküle unmöglich, sich gegenseitig koordinativ zu binden, wie dies bei der durch Entwässern von Zellulosehydrat entstehenden reinen Zellulose der Fall ist.

Eine ähnliche Inklusion von niedermolekularen Stoffen zwischen die Fadenmoleküle von Linearproteinen ist vielleicht von biologischer Wichtigkeit. Ein Eiweiß, dessen reaktionsfähige Gruppen durch zwischenmolekulare Bindungen zwischen benachbarten Fadenmolekülen reaktionsträge sind, könnte durch Inklusion von niedermolekularen Stoffen in eine reaktionsfähige Form verwandelt werden.

R. E. Lg.

Wolf, L.-Halle, **Die Grundlagen der technischen Schmierung.** (Nova Acta Leopold. N. F. **14**, 542, 1942.)

Bei der Vollschmierung wird der physikalische Vorgang beherrscht durch die hydrodynamische Kontinuumstheorie. Bei der noch wenig geklärten Beziehung der mechanischen Eigenschaften der Flüssigkeiten zu ihrer stofflichen Natur muß man Rücksicht darauf nehmen, daß die Flüssigkeiten durchaus nicht amorph sind, sondern bestimmte molekulare Ordnungszustände verkörpern. — In der Teilschmierung überlagern sich Voll- und Grenzschmierung. Bei letzterer ist auch der physikalische Vorgang noch ungeklärt. Von einem eingehenderen Studium der Molekulartheorie der Grenzflächenerscheinungen, des Molekülbaus und der zwischenmolekularen Kräfte wird aber manche Klärung kommen. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Heß, K., und H. Kiessing-Dahlen, **Zur Kenntnis der Feinstruktur der Polyamidfasern.** (Naturwiss. **31**, 171, 1943.)

Die mit der röntgenographischen Analyse mit der Kiessing-Kamera gefundenen neuartigen Interferenzen bieten noch Rätselhaftes. Stehen sie in Beziehung zur Kettenlänge, so würde diese noch kleiner sein als die an sich schon kleinen, welche man aus osmometrischen Messungen erschlossen hatte. Vielleicht ist aber im mizellaren Gefüge die Länge der kristallinen Bereiche kleiner als die Länge der Moleküle. Die Kristallitlänge würde dann übereinstimmen mit der Länge der kristallinen Bereiche, die aus Feinstrahl-Beugungsbildern mit Elektronenstrahlen zu 10 mμ berechnet wurden. R. E. Lg.

Hurd, Ch. B., und L. W. Thompson, **Untersuchungen an Kieselsäuregelen, XIII.** (J. physic. Chem. **45**, 1263, 1941.)

Die ebenda **39**, 1155, 1935, beobachtete Wiederverfestigung von in destilliertem Wasser fein zerteiltem SiO_2-Gel beim längeren Stehen wird an konzentrierten Gelen (3,5 v. H.) eingehender untersucht. Bei alkalischen Gelen tritt die Verfestigung nicht ein. Bei sauren Gelen von $p_H = 5{,}1$ konnte die Zerlegung und Wiederverfestigung 11 mal wiederholt werden. Im Gegensatz zu den von Pauli und Valkó (Kolloid-Z. **38**, 289, 1926) untersuchten verdünnten alkalischen SiO_2-Gelen zeigten diese konzentrierteren keine Thixotropie. R. E. Lg.

Verstraete, O. K.-Gent, **Der Ionenaustausch an kolloidem Schwefel.** (Verh. Kon. Vlaam. Acad., Kl. Wet. **4**, 1, 1942.)

Die S-Sole wurden bereitet nach Raffo aus $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4$ oder nach Selmi aus $SO_2 + 2H_2S$. Der Einfluß der H^+-, OH^-- und Na^+-Ionen auf die Ladung des Sols wird elektrophoretisch bestimmt. Ein Analysenverfahren wird angegeben, um die Menge des adsorbierten und des freien Peptisators zu trennen.

Von einwertigen Kationen muß viel mehr zugefügt werden, als was den vorhandenen Gegenionen entspricht. Die Auswechselbarkeit entspricht der Reihe $K > Na > Li$. Die stärker wirkenden zweiwertigen Kationen folgen in der Reihe

$$Ba > Sr > Ca > Mg.$$

Letzteres wirkt dabei kaum stärker als Li. Das dreiwertige Al wirkt schon flockend, ehe der Austausch erfolgt ist. Da das vierwertige Th weniger wirkt als die äquivalente Menge Al, wird angenommen, daß es nicht mit allen 4 Valenzen eingreift. Das sechswertige Hexol-Ion eignet sich nicht zu quantitativen Bestimmungen wegen seiner Umsetzung zu Hexolnitrat im sauren Medium.

Die zweiwertigen Kationen zeigen stärkeren Antagonismus als die einwertigen. Die Mischung Al—H zeigt starken Antagonismus, während bei Th—H eine Sensibilisierung eintritt. Die Mischung Na—K zeigt keinen Antagonismus. — Aus der 75 Seiten starken Abhandlung ergeben sich noch viele weitere Einzelheiten. R. E. Lg.

Elöd, E., und Th. Schachowskoy, **Über die Einwirkung von Säuren und Farbsäuren auf Superpolyamide.** (Melliands Textilber. **23**, 437, 1942.)

Mit sinkendem p_H steigt die Aufnahme von Kristallponceau. Im Gegensatz zu den Proteinen wird aber kein Maximum durchlaufen. Auch in der Quellung in Wasser unterscheiden sich die Superpolyamide dadurch von den Proteinen, daß sie keine wesentliche Abhängigkeit vom p_H zeigen. R. E. Lg.

Ruyssen, R., und J. Boone-van den Haute-Gent, **Der Einfluß hydrophiler Kolloide auf die Kristallisationsgeschwindigkeit des Bariumsulfats.** (Med. Kon. Vlaamsche Acad. Wet. **3**, 3, 1941.)

Durch sehr geringe Mengen Gummiarabikum oder arabinsaurem Na wird diese Kristallisationsgeschwindigkeit gefördert, durch größere (wahrscheinlich durch Schutzhüllenbildung) verzögert. Bei Gelatine folgen mit steigender Konzentration aufeinander Sensibilisation, Schutzwirkung, Sensibilisation und nochmals Schutzwirkung. R. E. Lg.

Bolam, T. R., und K. F. Mac Bean-Edinburgh, **Der Einfluß der Gelatine auf die Fällung des Silberchromats. IV.** (Trans. Faraday Soc. **37**, 549, 1941.)

Annahme, daß die rasche Zunahme der Komplexbindung der Ag-Ionen zwischen p_H 9,0 und 10,5 (zwischen p_H 7,0 und 9,0 war sie nur langsam) auf einen Umsatz mit Aminogruppen hinweise. Da zunächst die Tatsache dagegen spricht, daß zwischen 9,0 und 10,5 sich desaminierte (mit salpetriger Säure) Gelatine sich nicht anders verhält, wird die Hilfsannahme gemacht, daß hierbei wieder Aminogruppen auftreten. Auf die bei der Hydrolyse der Gelatine zwischen p_H 9,0 und 10,5 aktivierten COOH-Gruppen

sei die stärkere Komplexbindung nicht zurückzuführen. R. E. Lg.

Tamamushi, B.-Tokyo, **Zur Kenntnis des Aufbaues thixotroper Substanzen.** (Bull. chem. Soc. Japan **18**, 234, 1938.)

Was J. L. Russell (1936) bei einem natürlichen Ton festgestellt hatte, bestätigt sich auch bei einem mit NaOH vorbehandelten Ton: Bei steigendem Elektrolytzusatz folgen aufeinander: A Partielle Koagulation hydrophoben Charakters, B thixotrope Gelatinierung, C vollkommene Ausflockung lyophiler Natur. Die 10proz. Suspension des Na-Tones erstarrte in 6 Stunden; nach Zugabe von 100 Millimol NaCl in 15 Sekunden. Thixotrope Gelatinierung wird eine Mischung sein von loyphober und lyophiler Koagulation. Dadurch wird erklärlich, daß E. K. Rideal (1936) eine nicht thixotrope Quarzsuspension durch Zugabe einer sehr geringen Menge von kolloidem $Al(OH)_3$ thixotrop machen konnte. Der Na-Ton macht auch $BaSO_4$-Suspensionen thixotrop. Bei konzentrierteren thixotropen Systemen (über 10 Proz.) ist die Deutung durch eine Lyosphäre erlaubt: Die van der Waalsschen Kräfte reichen aus, um benachbarte Teilchen auch bei Kugelgestalt miteinander zu verbinden. Sind aber weniger konzentrierte Systeme thixotrop, so muß man Stäbchen- oder Scheibenform der Teilchen und ein dreidimensionales Netzwerk annehmen. R. E. Lg.

Schwarz, R.-Königsberg, **Kohlenstoff und Silizium. Eine vergleichende Betrachtung.** (Schr. Königsberger Gel. Ges., Naturwiss. Kl. **18**, Heft 5, 1942.)

Schon vor mehr als einem halben Jahrhundert haben die Physiologen Pflüger und Preyer Vergleiche zwischen dem C und Si angestellt. Solche werden erst reizvoller durch Berücksichtigung der organischen Si-Chemie, welche Schwarz hier hauptsächlich heranzieht, wobei er sich auf grundlegende eigene Forschungen stützen kann. Zu diesen gehören auch einige farbige Oxyhydride des Si, welche mit farbigen C-Verbindungen vergleichbar sind. R. E. Lg.

Smekal, A.-Halle a. S., **Über den Molekularbau des Glaszustandes.** (Nova Acta Leopold N. F. **11**, 511, 1942.)

Vier gegenseitige Anziehungen der Molekülbausteine sind sowohl im Kristall wie im Glas möglich: a) Ionenbindung, b) metallische Bindung, c) zwischenmolekulare van der Waalssche Kräfte, d) homöopolare oder Atombindung. a, b und c sind allseitig ungerichtete Kraftwirkungen, d ist durch räumlich gerichtete Ladungsbrücken zwischen Nachbaratomen gekennzeichnet. Die vier Bindungsarten können in Kristallgittern in voller Reinheit vorliegen. Daneben gibt es in ihnen gemischte Bindungsarten, in denen stets eine der ungerichteten Bindungsarten mit der gerichteten Atombindung vereinigt ist. Für die Unterkühlbarkeit einer Schmelze und für die Beständigkeit eines Glaszustandes ist es erforderlich, daß die Bindekräfte neben der absolut stabilen regelmäßigen Gitteranordnung auch stabile unregelmäßige Anordnungen zulassen. Das ist bei den vier reinen Bindungsarten nicht möglich, wohl aber beim gleichzeitigen Bestehen ungerichteter und gerichteter Bindekräfte von vergleichbarer Wirksamkeit. Alle im Glaszustand bekannten Stoffe zeichnen sich durch gemischte Bindungsart aus. — Der Unordnungsgrad der Molekularbausteine in Glaszuständen kann sehr verschieden groß sein. Bei einfachen Gläsern sind räumliche oder ebene Netzwerke und selbst Fasern möglich. Zum Teil sehr weitgehende Ordnung innerhalb submikroskopischer Raumteile liegt bei harzartigen Gläsern vor, die durch Erstarren kristallin-flüssiger Stoffzustände entstanden. Mit diesem großen Spielraum der Unordnungsgrade hängt es zusammen, daß die Stoffe vieler einfacher Gläser im Glaszustand miteinander mischbar sind. So sind auch anorganisch-organische Gläser möglich. Dabei braucht nur einer der beteiligten Stoffe des Glaszustandes fähig zu sein. Die ihm zugemischten weiteren Stoffe können Bindungsarten angehören, die für sich allein Glaszustände nicht ermöglichen würden. Sie können atomdispers, kolloid oder kristallin eingebaut sein. — Es liegt kein Grund vor, von einem vierten Aggregatzustand zu sprechen. R. E. Lg.

Staudinger, H., **Charakterisierung von Lösungen organischer Stoffe durch die Viskosität.** (Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **49**, 7, 1943.)

Zusammenfassung seiner Ergebnisse an niedermolekularen bis zu kolloiden Lösungen unter besonderer Betonung des Einflusses der Form der Teilchen neben dem der Teilchengröße. Auch die Verwendung des Ausdruckes Makromolekül [der im Sinne einiger Kristallographen aufgefaßt wird] findet nochmals Begründung in den Worten: „Grundlage für alle derartigen Untersuchungen ist stets der Nachweis des makromolekularen Baues der Kolloidstäbchen. Denn nur in solchen Lösungen wird die Viskositätszahl unter geeigneten Bedingungen lediglich von der Temperatur und der Konzentration der Lösung abhängen. Haben die Kolloidteilchen einen komplizierteren Bau, stellen sie z. B. Assoziationen von Molekülen oder Makromolekülen dar, oder Mizellen, so sind sie im Vergleich zu den Makromolekülen unbeständige Gebilde. In diesen Fällen wird sich die Größe und Gestalt dieser Teilchen mit der Variation der Versuchsbedingungen ändern, zum Unterschied von makromolekularen Lösungen, und die Viskosität solcher Lösungen kann von einer größeren Zahl Variabeln abhängen. In einem solchen Lösungszustand wird man also einen Stoff nicht in so übersichtlicher Weise durch eine Viskositätszahl charakterisieren können, wie einen makromolekular gelösten. Dies ist z. B. bei den Proteinen zu beachten, bei denen bisher noch nicht bewiesen ist, ob die Kolloidteilchen in den Lösungen Makromoleküle sind oder ob Assoziationen von Makromolekülen oder irgenwelche andersartig gebaute Teilchen vorliegen." R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Mönch, E., **Neue Erkenntnisse zur Herstellung von Modellen für die Spannungsoptik.** (Forsch. Geb. Ing.-Wes. **13**, 12, 1942.)

Die durchsichtigen Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd haben deshalb Nachteile bei der Verwendung zur Untersuchung der Spannungsdoppelbrechung mit polarisiertem Licht, weil sie randlich Dämpfe abgeben, wodurch unerwünschte Randspannungen entstehen. Einölen dieser Kunstharzstücke verhindert das. R. E. Lg.

Wolotkewitsch, N.-Karlsruhe i. B., **Über die Messung der Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit von Papieren in Gefrierräumen, I.** (Papier-Fabr. **41**, 29, 1943.)

Der von Schopper hergestellte Apparat zur Messung der Luftdurchlässigkeit von Papieren ist in Gefrierräumen nicht benutzbar, da er Wasser als Meßflüssigkeit benutzt. Salzlösungen würden Schwie-

rigkeiten schaffen. Hier wird Quecksilber als Meßflüssigkeit benutzt. Gewöhnlich wird für solche Zwecke Papier von sehr geringer Luftdurchlässigkeit verlangt. Dadurch kann es notwendig werden, die Versuchsdauer bis zu 24 Stunden auszudehnen. Es wird die Berechnung der Korrekturen angegeben, die infolge der Veränderung des Barometerstandes, der Temperatur und des Wasserdampfgehaltes der Atmosphäre notwendig werden. R. E. Lg.

Dunken, H.-Halle, **Absolutbestimmung von Oberflächen- und Grenzflächenspannungen nach der Tropfengewichtsmethode.** (Ann. Physik [5] **41**, 567, 1942.)

Will man von den Relativwerten der Stalagmometerverfahren zu Absolutwerten kommen, so ist ein aus der Theorie der kapillaren Flüssigkeitsoberfläche abgeleiteter Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und der Dichte der Flüssigkeit sowie der Größe der sich an einer Abtropffläche von bestimmtem Radius bildenden und von diesem abfallenden Tropfen nötig. Eine Theorie der Tropfenbildung gibt es noch nicht. Daß die Grundgleichung der Gestalt der Flüssigkeitsoberfläche von Gauss-Laplace dazu allein nicht genügt, haben H. Neumann und R. Seeliger (Z. Physik **114**, 571, 1939) mit dem Hinweis belegt, daß auch die Viskosität der abtropfenden Flüssigkeit (also ein Strömungs-, ein hydrodynamischer Vorgang) Einfluß hat. Bei unendlich langsamer Bildung (wozu allerdings 10 Sekunden Tropfzeit genügt) ist jedoch jeder Tropfen in statischem Gleichgewicht. Eine darauf eingestellte Theorie von Th. Lohnstein (1906) wird unter diesen abgeänderten Verhältnissen hier an Quecksilber, das in eine andere Flüssigkeit (z. B. Zyklohexan) tropft, an photographisch registrierten vergrößerten Schattenrissen nachgeprüft. Das ergibt gleiche Resultate wie die Absolutmethode von W. D. Harkins (1919). Danach gelten dessen Korrektionsfaktoren auch für Quecksilber. R. E. Lg.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Maxim, I. A., **Die Versüßung eines Salzsees.** (C. R. Acad. sci. Roum. **5**, 407, 1941.)

10 Jahre lange Beobachtungen an Salzseen in Siebenbürgen, die aus alten Salzgruben entstanden, denen oben Süßwasser zufloß. Es zeigt sich eine nicht kontinuierliche, sondern sprunghafte Zunahme der Salzkonzentration von oben nach unten [wie sie 1911 schon von M. Rózsa festgestellt worden war]. Die üblichen Diffusionsgesetze können hier nicht angewandt werden. [Es handelt sich um Uri-Lloyd-Schichtung, für deren Zustandekommen auch die Temperaturverhältnisse bedeutsam sind. Ref.] R. E. Lg.

Budig, H., **Untersuchung der Wasserbindung im Asbest mit Hilfe des thermischen Abbaues.** (Österr. Chem.-Ztg. **44**, 197, 1941.)

Das ursprünglich vorliegende Dihydrat geht bei über 375° C in Monohydrat über und dieses bei 450° C in das Anhydrid. Die erste Wasserabgabe erfolgt allmählich, was auf eine lockere, zeolithische Bindung hinweist. Diese im engerem Temperaturbereich erfolgende Abgabe des Wassers aus dem Monohydrat weist auf die Bindung ins Gitter hin. R. E. Lg.

Correns, C. W.-Göttingen, **Die Stoffwanderungen in der Erdrinde.** (Naturwiss. **31**, 35, 1943.)

Bei der Verwitterung bereiten mechanische Dispersionen der kompakten Gesteine wie Frostsprengungen, der Wechsel von Warm und Kalt oder auskristallisierende Salze den chemischen Angriff vor. Besonders lehrreich ist der Abbau der Feldspäte, die 58 Proz. der Erdrinde ausmachen. Correns bevorzugt die Anschauung, daß sich daraus zuerst sehr verdünnte echte Lösungen von SiO_2 und Al-Verbindungen bilden. Denn bei einer primären Bildung von kolloiden Lösungen würden die Bildung neuer Verbindungen mehr Energie erfordern. Wahrscheinlich unterscheidet er dann aber nicht hinreichend zwischen dem echt und dem kolloid Gelösten. Daß eine saure Al-Lösung durch Kalk wegen Neutralisation der Säure gefällt werden kann, ist dem klassischen Chemiker einleuchtend. Überraschend kann aber für diesen der Satz wirken: „Gelöste Kieselsäure kann auch mit Kalk, unter Bildung von Quarz, reagieren." [Ref. hat hierfür 1913 die kolloidchemische Deutung gegeben: Neutralisiert $CaCO_3$ die überschüssige Säure, welche ein SiO_2-Sol stabilisiert, so kommt es zu einer Bildung von SiO_2-Gel. Solche Gegensätze zwischen Kolloidchemie und klassischer Chemie sind auch dort in Rechnung zu setzen, wo Correns von der Löslichkeitserhöhung der SiO_2 durch Alkalien spricht. Die Bildung von mehr NH_3 als CO_2 bei der Zersetzung des Eiweißes von Organismenresten führt zur $CaCO_3$-Fällung. Bei der SiO_2 sind aber die Vorgänge des Kolloidchemischen verwickelter, als sie hier dargestellt werden.]

Die alte Streifrage, ob es im Meer neben der Ausscheidung des $CaCO_3$ durch Lebewesen auch zu einer rein chemischen $CaCO_3$-Fällung kommen könne, wird folgendermaßen entschieden: Im tropischen Meer ist das Oberflächenwasser mit Kalk übersättigt. Zu einer Aufhebung dieser Übersättigung kommt es nur in der Brandungszone, wo es durch Zermalmung von Kalkschalen zur Bildung von Kristallisationskeimen kommt. [Diese Keimwirkung würde auch der intakten Schale des lebenden Tiers nicht fehlen. Ein Unterschied zwischen den beiden Fällungsarten würde also gar nicht vorhanden sein. Ref.] — Bei der Verfestigung der Kalksedimente wird die Ostwald-Reifung in Rechnung gesetzt, d. h. die größere Löslichkeit der kleinen Anteile, wodurch ein Wachsen der größeren bedingt wird.

Die Bedeutung der geologischen Diffusionen wird sehr hoch eingeschätzt. Nur sind die Reichweiten auch für geologische Zeiten gering. Bei einem Konzentrationsgefälle 200:1 wurde eine 100 m weite Diffusion eines Grammoleküls 27000 Jahre erfordern. — Von der Diffusion geht Correns [ohne ein Zwischenschieben der kapillaren Bewegungen] gleich zum Fließen über. Auch hier wird das Mitspielen von kolloidchemischen Vorgängen, z. B. die gegenseitige Ausflockung entgegengesetzt geladener Sole betont. — Wertvoll sind die vielen Zahlenangaben. Nur als Beispiel sei genannt: Im (O_2-reichen) Meerwasser sind nur 2 mg/Tonne Fe echt gelöst. Das ist weniger als ein Tausendstel in den reinsten Quarzsanden, die zur Glasherstellung benutzt werden. Als kolloidgelöstes $Fe(OH)_3$ ist etwa die 10fache Menge vorhanden. R. E. Lg.

Feitknecht, W.-Bern, **Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze, II, III.** (Helv. chim. Acta **25**, 106 und 131, 1942.)

Die von der Fällung des $AlCl_3$ durch NaOH bekannten verschiedenen Formen des Hydrats, die je nach den Konzentrationsverhältnissen und je nach der Geschwindigkeit der Mischung auftreten, vermehren sich nach dieser Untersuchung noch durch weitere. Bei tropfenweisem Zusatz von 1 m NaOH zu 1 m $AlCl_3$ entsteht die Suspension eines flimmernden „lamellaren Hydroxyds", das unter dem Mikro-

skop sehr dünne, unregelmäßig begrenzte Plättchen zeigt und röntgenographisch amorph ist. Trotz dieser Unvollkommenheit des Gitters zeigt es schwere Löslichkeit in verdünnter HCl. Es wird eine periodische Fällung an der Grenze zwischen Laugetropfen und $AlCl_3$-Lösung angenommen. [Der tropfenweise Zusatz läßt aber den Einfluß dieser äußeren Periodizität als möglich erscheinen. Ref.]

Bei den Voruntersuchungen (ebenda 18, 1369, 1935) waren bei der Fällung einer Mischung von Zn- und Co- (oder Ni^{2})Salzen mit NaOH „Doppelschichtstrukturen" entstanden, bei der Schichten von Co- (oder Ni-)Hydroxyden vom Bau der normalen Hydroxyde unterteilt sind von molekularen Schichten von amorphem Zn-Hydroxyd. Die beiden Doppelhydroxyde sind nur mit stark fehlgeordnetem Gitter zu erhalten, indem die geordneten Hauptschichten des Co oder Ni parallel gegeneinander verschoben sind. Auch die Abstände sind nicht immer gleich.

Ein ähnlich schalig-disperser Aufbau kann erhalten werden bei der gleichzeitigen Fällung von Al- und Ca-Salzen mit NaOH. Das Pulverdiagramm weist darauf hin, daß Schichten von Ca-Hydroxyd, bei denen jedes dritte Ca-Ion fehlt, unterteilt sind von Schichten aus basischem Al-Salz. Bei Fällung der gemischten Chloride von Al und Mg mit geringem Überschuß an NaOH kann ein Doppelhydroxyd erhalten werden, das ein Doppelschichtengitter besitzt mit Hauptschichten von geordnetem Mg-Hydroxyd und Zwischenschichten von ungeordnetem Al-Hydroxyd. Es wird dabei auf die, für die Zement-Theorie wichtige Ansicht von Brandenberger (Schweiz. Min. Petr. Mitt. 13, 1933) verwiesen, wonach einige Kalzium-Aluminathydrate ebenfalls ein Mehrfachschichtengitter besitzen, in dem Schichten von $Al(OH)_3$ und $Ca(OH)_2$ in wechselndem Verhältnis zusammengelagert sind. [Wie vom Ref. in einer Kappenquarz-Theorie angenommen wurde, erreichen vielleicht auch hier die Einzelbestandteile ihre metastabile Grenze zu verschiedenen Zeiten und schützt die nachfolgende Ausscheidung der zweiten Substanz die übersättigte Lösung der ersten Substanz vor der Keimwirkung des vorher entstandenen Kristalls.]

R. E. Lg.

Faessler, A.-Halle, **Untersuchungen zum Problem des metamikten Zustandes.** (Z. Kristallogr. (A) 104, 81, 1942.)

Zahlreiche Mineralien der seltenen Erden und der Metallsäuren kommen sowohl in den Kristallen mit dem normalen Gitter als auch in der äußerlichen Kristallform, aber glasig, röntgenamorph vor. Letztere bezeichnete W. C. Brögger (1890) als metamikt. Bröggers Ansicht, daß das Kristallgitter durch Wasseraufnahme zerfallen sei, wird abgelehnt. Ebenso die Deutung von Mügge, daß es sich z. B. beim Gadelonit um eine innerdispergierende Wirkung der α-Strahlung radioaktiver Beimengungen handele. [Schrifttum darüber in meiner „Kolloidchemie", 2. Auflage, 1926, S. 32.] Aber die Gitterinstabilität soll doch zusammenhängen mit einer ungewöhnlich hohen isomorphen Vertretung in den Kristallen.

Untersucht wird hier die starke zusätzliche Temperatursteigerung, welche beim raschen Erhitzen des Gadelonits auftritt und welche mit einer Glimmerscheinung verbunden ist. [In meinem Beitrag „Kolloidchemie 1843" konnte ich darauf hinweisen, daß auch H. Rose vor einem Jahrhundert diese Temperatursteigerung beim Wiederneubilden des alten Gitters des Gadelonits gemessen hat.] Dieses Erscheinen wird mit dem Berzelius-Effekt bei erhitzten Metalloxyden, also mit der Dispersitätsverminderung in Zusammenhang gebracht. [Daneben ist aber zu beachten, daß das beim Erhitzen von natürlichem oder künstlich erzeugtem blauem Steinsalz zu beobachtende Glimmen wenigstens zum Teil auf einer Vereinigung des elementaren Na und Cl beruht. Ref.]

R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Ehrenberg, L., und Östergren, G.-Lund, **Experimentelle Studien über Kern- und Zellteilung.** (Bot. Notiser 1942, 203.)

Die Befunde der Beeinflussung der Kernspindel in Wurzelspitzenmitosen (Salix fragilis alba) durch die Temperatur und durch Azenaphthen werden mit Ergebnissen der Klampenborg-Tagung (1938, als hektographiertes Manuskript vervielfältigt) in Beziehung gebracht. Die Spindel soll taktoidartiger Natur sein und die Energie im Faserfelde wie der Radius des Taktoids zunehmen (Regulierung der wechselnden Geschwindigkeit der anaphasischen Chromosomenbewegung, indem beide Versuchseingriffe den Krümmungsradius in der verlangten Weise beeinflussen).

—r.

Ziegenspeck, H.-Augsburg, **Die Beziehung zwischen Mizellierung und Beweglichkeit der Atemöffnung von Lebermoosen.** (Biol. generalis [Wien] 15, 344, 1942.)

Die Bewegung der Atemöffnungen bei Preissia commutata erfolgt nicht endogen durch Änderung der Saugkraft infolge Permeabilitätsverschiebungen, sondern exogen durch Turgorsenkung infolge des durch Verdunsten bewirkten Volumschwundes, wie Plasmolysen und die Anwendung fluoreszierender Farbstoffe zeigen. Die Bewegung ist die Folge von Spannungen der radiomizellaten Wandung des Schließzellenringes beim Öffnen und von Entspannungen beim Schließen. Zum Unterschied von den Stomata höherer Pflanzen haben jene von Preissia als Folge der erwähnten, polariskopisch (dichroskopisch) bestimmten Streichrichtung der Mizellen und Makromolekeln nur die horizontale Komponente der Bewegung, nicht auch die senkrechte. — Die Kutikula und die Wachsbelege der Atemöffnungen sind durch Wasser unbenetzbar; jene Substanzen lösende Mittel dringen entsprechend ihrer Viskosität ein.

—r.

Frey-Wyssling, A.-Zürich, **Über Zellwände mit Röhrentextur.** (Jb. Bot. 90, 705, 1942.)

Bezieht sich der Begriff der leptonischen Struktur auf den inneren Bau, so der der Textur auf die gegenseitige Orientierung und Lage der Leptonen (siehe Schmidt, Kolloid-Z. 96, 135, 1941); neben Zellwänden mit Parallel- (und zwar Schrauben-, Ring- oder Faser-) Textur gibt es solche mit Retikular-, nämlich Folien- oder Röhren-, Textur. Daß letztere entgegen R. D. Preston eine nachweisbare Streuung der Mizellarstränge aufweisen, wird durch Messen des Streuwinkels nach quantitativen Befunden des Joddichroismus und nach Bestimmung der Brechungskoeffizienten parallel zur Längsachse, zu der darauf senkrechten Tangentialrichtung und zum Zellenradius bewiesen. Bei dem Untersuchungsobjekt (Milchröhren von Euphorbia splendens) ergibt sich als Streuwinkel nach jenem Verfahren ein Wert von 60, nach letzterem von 67°. [Die Differenz erklärt sich aus einer durch Chlorzinkjodbehandlung hervorgerufenen Quellung.] Weitere quantitative Ermittlungen betreffen die verschiedenen Absorptionskoeffizienten und den für die Doppelbrechung wichtigen Brechungswert n_a der Mizellarstränge sowie Messungen von n_i. Aus der Abweichung errechneter Werte für n_a und

gemessener von n_0 und dem Vergleich dieser Werte mit jenen kristallisierter Zellulose muß auf das Vorkommen großer Mengen (wahrscheinlich 70—88 Proz.) isotroper, zellulosefremder Begleitstoffe niedrigeren Lichtbrechungsvermögens geschlossen werden. —r.

Pace, D. M., **Die Wirkungen von Natrium und Kalium auf metabole Vorgänge an Chilomonas paramaecium.** (J. cell. comp. Physiol. **18**, 243, 1941.)

Versuche zur Ermittlung der optimalen und der letalen Konzentration der beiden für die Synthesen notwendigen Kationen zeigen, daß beim K-Optimum die entsprechende C_{Na} gleich der letalen niedriger liegt, ja bis zu einer Spur herabsinken kann. Zumal K wird für die Stärke- und Fettsynthese benötigt. Wenn beide Kationen in hoher Konzentration gegeben werden, wird die Plasmateilung gehemmt (Entstehung mehrkerniger Zellen). —r.

Blum, G., **Über osmotische Untersuchungen in der Mangrove.** (Ber. Schweiz. bot. Ges. **51**, 401, 1941.)

Die hohen Saugkraftdifferenzen Blatt/Boden (bei den Mangrovearten und benachbarten Holzpflanzen übereinstimmend meist ca. 20, bei niedrigen Kräutern 10 Atm.) steigen (manchmal bis 45 Atm.) und fallen nach den Untersuchungen auf Java mit der Salzkonzentration des Substrats. Im Laufe des Tages werden nur geringe Schwankungen, meist im Zusammenhang mit dem Sättigungsdefizit der Luft oder den Gezeitenbewegungen, gefunden. Messungen der Saugkraftverteilung im Blatt ergeben keine Besonderheit gegenüber den meisten dikotylen Blättern mit flächenförmiger Spreite; entgegenstehende Ergebnisse Fabers werden mit der anderen Versuchstechnik erklärt. Ähnlich hohe Saugkraftwerte sind — auch in den feuchten Tropen — bisher nicht verzeichnet worden. —r.

Johnson, J., **Chemische Inaktivierung und die Reaktivierung eines Pflanzenvirus.** (Phytopathology **31**, 679, 1941.)

Da die Menge neuer Einzelherde kein zuverlässiges Maß für die inaktivierende Wirkung zu prüfender Chemikalien ergibt, ist die hier beschriebene quantitative Agar-Diffusionsmethode erarbeitet worden. Das Virus wird in geeigneter Dosierung in Agarscheiben (⌀ $1^1/_8$ cm) gebracht, die in Reagensröhrchen mit den Prüfungsflüssigkeiten je nach deren Konzentration usw. in wechselnder Weise untersinken (Kontrolle gleicher Scheiben in destilliertem Wasser) und hernach durch Baumwollgaze gequetscht, mazeriert, mit Wasser vermengt und auf vorhanden gebliebene Virusreste durch Überimpfen geprüft werden. Von den untersuchten Stoffen (bakterielle Desinfizientien, Milch, Serum, Eieralbumin, Harnstoff, Fruchtauszüge, Fermente, Wuchsstoffe, Ausscheidungen von Pilzen und Bakterien u. a.) wirkten 41 inaktivierend, von diesen aber ließen 28 eine Reaktivierung zu. Eine solche blieb aus nach Einwirken gewisser oxydierender Mittel, der geprüften Basen über p_H 11 und bei zu hoher Konzentration. Verf. will einen Weg gezeigt haben, zwischen reversibler Inaktivierung und wirklicher Zerstörung des Virus scharf zu unterscheiden. —r.

Pfaff, W.-Buchwald-Hohenwiese (Erzgeb.), **Grundlagen und Ergebnisse meiner bisherigen Therapieforschung der Tuberkulose.** (Beitr. Klin. Tbk. **97**, 388, 1942.)

Im Tierversuch schafft intravenöse Injektion des kolloiden Trypanblaus eine farbige Schale in diesen Entzündungsherden am Rande der Nekrose um die verkästen Tuberkel. Das dient als Gleichnis für den Plan, durch intravenöse Zufuhr von anderen kolloiden Lösungen die erhöhte Durchlässigkeit der Blutgefäßwandungen im Entzündungsgebiet auszunutzen, um eine abkapselnde Schutzhülle um den Krankheitsherd zu schaffen.

Die Untersuchung des käsig entarteten Gewebes steht noch am Anfang. Sein bekannter Reichtum an Fetten oder Lipoiden wird durch Sudan-Färbung von Schnitten bewiesen. (Vereinigung dieses Bildes mit dem durch intravitale Trypanblau-Gabe erzielten ist noch erschwert, weil die Vorbereitung zur Fettfärbung zu viel Trypanblau entfernt. Es wird angenommen, daß das Material zur Käsebildung hauptsächlich aus der Blutbahn stamme. [Mangelnder Fettabbau könnte auch dazu beitragen. Ref.])

Vitaluntersuchungen im U.V. mit fluoreszierenden Lösungen sprechen gegen die übliche Meinung von der Gefäßlosigkeit der Tuberkel. In seinen lebenden Gebieten ist noch ein Netz von durchströmten Gefäßen vorhanden. R. E. Lg.

Miescher, G.-Zürich, **Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen zur Frage der Penetration von fluoreszierenden Stoffen in die Haut.** (Dermatologica **83**, 50, 1941.)

Die Feststellung, daß die in Wasser von verschiedenem p_H, organischen Flüssigkeiten, Salbenkörpern gelösten fluoreszierenden Stoffe nur in die Hornschicht, nicht aber tiefer eindringen, wird nicht auf einen Gehalt der Hornschicht an Fettsäureestern zurückgeführt. Eine Deutung durch elektrostatische Verhältnisse wird bevorzugt, da in einigen Fällen die Iontophorese eine etwas weitere Strecke erreichen ließ. Manchmal drang ein organisches Lösemittel etwas weiter vor als das Gelöste. Schweißdrüsen befördern das Vordringen nicht. In Fetten besonders leicht lösliche Stoffe drangen an den Talgdrüsen etwas weiter vor. R. E. Lg.

Kommerell, B.-Heidelberg, **Das Problem der Gallensteinentstehung vom Standpunkt der Röntgenologie.** (Klin. Wschr. **1942**, Nr. 44.)

Eindickung der Blasengalle führt zur Entstehung des Cholesterinsediments. Bei ihrer Verdünnung ist eine Wiederauflösung möglich. Das spricht gegen die Infektionstheorie. R. E. Lg.

Meyer, F. A., und W. Kasper-Erlangen, **Untersuchungen zur Frage der Aluminiumlunge.** (Dtsch. Arch. klin. Med. **189**, 471, 1942.)

Die Erkrankungen und Todesfälle durch eingeatmeten Aluminiumstaub mehren sich auch an anderen Stellen, nachdem früher von Koelsch (1933) die Schädlichkeit bestritten worden war. Für die von R. Jäger-Frankfurt (1941) vorgetragene kolloidchemische Deutung (Fällung von Eiweißen durch das in Lösung gehende Al) werden weitere Stützen gebracht. Für die von Jäger vorgetragene Möglichkeit, daß Al durch Hg (aus Amalganplomben oder Schmierkuren) aktiviert werden könne, wird ein auffallendes Beispiel beschrieben. R. E. Lg.

Norderson, N. G., und N. Heidenström, **Untersuchungen der intravitalen phagozytären Wirkung auf chinesische Tusche nach der Verabreichung von Sulfapyridin.** (Acta med. scand. **109**, 566, 1942.)

Die Phagozytose der Myeloidzellen wird gesteigert, die der Retikuloendothelzellen nicht. R. E. Lg.

Fehr, A.-Zürich, **Untersuchungen über die Fettembolie.** (Bruns Beitr. klin. Chir. **174**, Nr. 1, 1942.)

Die traumatische Fettembolie ist sehr häufig, in den meisten Fällen aber klinisch ohne Bedeutung. Wie Tierversuche zeigen, handelt es sich meist um Übergang von fein verteiltem Blutfett in eine gröbere Emulsionsform. Deren Umfang ist aber gewöhnlich

gering. Für die postoperative Pneumonie haben sie keine Bedeutung. R. E. Lg.

Long, Ch. F., **Tabakstaub und die menschliche Lunge.** (Industrial Med. 8, 365, 1939.)

Befunde in einer großen Tabakfabrik sprechen gegen Tabacosis, d. h. gegen eine Pneumokoniose durch Tabakstaub. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Anonym, **Untersuchungen über Staubexplosionen.** (Mühle **77**, 609, 1940.)

Untersuchungen eines amerikanischen Versicherungsamtes in Maismühlen. Zum Teil sind die Todesfälle auf CO-Vergiftung zurückzuführen. — Beobachtungen über die geradlinige Fortpflanzung der Explosionswelle. — Beim Durchblasen von Getreide oder Getreideerzeugnissen durch eine Röhre können Aufladungen bis zu 9000 Volt entstehen. R. E. Lg.

Pfriem, H.-Berlin-Adlershof, **Zur thermischen Dämpfung von Schallwellen in staub- und nebelhaltiger Luft.** (Akustische Z. **6**, 109, 1941.)

Die verhältnismäßig große Wärmekapazität der Schwebeteilchen in der Atmosphäre veranlaßt Wärmeentzug aus der umgebenden Luft bei der Verdichtung einer Schallwelle. Bei der Wiederausdehnung wird sie ihr wieder zugeführt. Da dieser Wärmeaustausch nachhinkt, kommt es zu einer Dämpfung der Schallschwingungen. Bei Nebeltröpfchen wird das noch unterstützt durch die bei der Verdampfung von Wasser an der Oberfläche eintretende große Verdampfungswärme. Geringer ist der Einfluß dieses periodischen Wärme- und Stoffaustausches auf die elastischen Eigenschaften der Luft. Diese thermisch bedingte Dämpfung und Änderung der Federung der Atmosphäre durch Schwebeteilchen wird hier für relativ zum Gas ruhende Teilchen auf Grund der Theorie der Wärmeleitung und Diffusion berechnet. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Raub, E., und A. Engel-Schwäb. Gmünd, **Der Aufbau galvanischer Legierungsniederschläge, I.** (Z. Elektrochem. **49**, 89, 1943.)

Die stark verbreiterten Debye-Linien, welche U. Dehlinger (1932) bei einem galvanischen Messingüberzug mit 60 Proz. Cu erhalten hatte, führte er neben Inhomogenität hauptsächlich auf eine außerordentliche Feinkörnigkeit zurück. Eine solche zeigt sich auch bei den hier untersuchten Niederschlägen aus Ag-Pb-Zyanidbädern, wenn der Pb-Gehalt über 1 Proz. geht. Bei 2,6 Proz. Pb ließ sich die Struktur auch bei 2000facher mikroskopischer Vergrößerung nicht mehr klar auflösen. Oberhalb 7 Proz. Pb stellt sich eine ausgesprochene Schichtigkeit des Niederschlags ein, die dadurch zustande kommt, daß sich während der Elektrolyse wechselweise bleireichere und bleiärmere Schichten teilweise in dichter Aufeinanderfolge abscheiden. Solche rhythmische Fällung kann bei mechanischer Beanspruchung zu einen Aufblättern des Niederschlags parallel den Schichten führen.

Die galvanisch abgeschiedenen, bei Raumtemperatur kristallisierten Metalle befinden sich in einem dem kaltverfestigten etwa vergleichbaren Zustand. Bei gleicher Zusammensetzung ist dieser verschieden von dem der gegossenen und rekristallierten Legierungen. Gegenüber den verhältnismäßig grobkristallin galvanischen Überzügen von reinen Metallen treten bei Legierungen infolge der Feinkörnigkeit starke innere Spannungen auf. Die dadurch bedingten Gitterstörungen verstärken noch den Unterschied gegenüber den gegossenen und rekristallisierten Legierungen. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Friederich, H.-Berlin, **Luminiszenzuntersuchungen an kristallinen und an glasigen Verbindungen aus dem System Zinkoxyd—Borsäure.** (Dissertation, Berlin 1939, 52 Seiten.)

Ein Gehalt des glasigen Stoffes an dispersen Kristallen würde die Deutung einer Fluoreszenz, noch mehr aber die einer Phosphoreszenz erheblich erleichtern. Aber in den hier untersuchten glasigen Massen ließen sich röntgenographisch keine Kristallite nachweisen. Jedenfalls scheint schwache Fluoreszenz einigen echten Gläsern selbst zuzukommen. R. E. Lg.

Jebsen-Marwedel, H.-Gelsenkirchen, **Die blasenförmige Gasausscheidung sulfathaltiger Glasschmelzen.** (Sprechsaal Keram. Glas Email **75**, 120, 1942.)

Um Schlieren zu zerteilen, ist zeitweise Gasbildung in der Schmelze notwendig. Um ihren Auftrieb zu befördern, macht man Zusätze von Läuterungsmitteln (Sulfat, Arsenik), welche zu einer Vereinigung einzelner Blasen Anlaß geben. Kolloidchemisch sind die Mikroaufnahmen sehr bemerkenswert, welche die Übergangsvorgänge bei der Vereinigung zweier Blasen zeigen. Eine große Blase, der sich eine kleine genähert hat, antwortet nach letzterer hin zuerst mit einer Beule, während die kleine eine Mulde zeigt. Dann kommt es zum halsartigen Durchbruch. Die größeren Blasen haben etwa 1 mm Durchmesser. Die Glashaut zwischen ihnen vor dem Durchbruch hat 0,04 bis 0,06 mm. Nach der Halsbildung erfolgt die Vereinigung so rasch, daß es fast nie gelingt, weitere Übergangsformen durch Abschrecken des Glasflusses festzuhalten. Ähnliches kommt beim Austritt aus der Oberfläche vor; denn die Atmosphäre ist als unendlich große Blase aufzufassen. Auch hier wirkt sich in hohem Grade die Oberflächenspannung der Schmelze aus. Nach dem Aufreißen des letzten Häutchens und dem Entweichen des Gases hinterbleibt erst eine Mulde mit Wulst. [Ist diese Wirkung der Läuterungsmittel auf Kapillaraktivität in der Schmelze zurückzuführen? Ref.] R. E. Lg.

Lebedew, A. A., **Die Struktur von Gläsern nach den Daten der Röntgenstrukturanalyse und Untersuchungen der optischen Eigenschaften.** (Glastechn. Ber. **20**, 359, 1942.)

Die Unschärfe der Linien bei der Röntgenuntersuchung läßt zunächst keine Entscheidung darüber zu, daß die Atome an den Knotenpunkten eines kontinuierlichen aperiodischen Gitters sitzen, oder daß sie im einzelnen, nicht aber im allgemeinen geordnet sind, oder daß kleinste Kristallite vorliegen. — Tempern bei 300° C von Na-Silikatgläsern mit 0 bis 50 Mol-Proz. Na_2O ließ die vorher verschwommenen Maxima deutlicher werden. Eintretende Entglasung wandelt sie in Einzellinien um. Die eine Gruppe der Maxima entspricht jenen in reinem Quarzglas, die andere denen von reinem Na-Metasilikatglas. Die Kantenlänge der Kristallite ist 7 bis 15 Å. Bei Glas aus reinem Na-Metasilikat fehlt die erste Gruppe.

Beim Erhitzen der an SiO_2 reicheren Gläser zeigt die Änderung der Brechungsverhältnisse, daß die Modifikationsänderungen der SiO_2 auch im Glase auftreten. Das Vorhandensein von Kristalliten in den Gläsern ist also anzunehmen. Verzögerungen solcher Umwandlungen machen einen Teil dessen aus, was man auf Wärmevergangenheit zurückführte. R. E. Lg.

d) Photographie.

Steigmann, A., **Photographische Emulsionen als kennzeichnendes Reagens auf Quecksilber- oder Kupferspuren.** (J. Soc. chem. Ind. **61**, 51, 1942.)

Die lange bekannte Tatsache, daß Metallspuren in photographischen Papieren Flecke erzeugen können, wird hier zu einer mikrochemischen Reaktion ausgenutzt. Treten bei einer hartarbeitenden AgBr-Emulsion, die Spuren von Thioglykolsäure enthält, weiße Flecken auf, so wird das auf Kupfer zurückgeführt. R. E. Lg.

e) Färberei.

Keidel, E., **Neue Anschauungen über die Herstellung von Künstlerfarben.** (Farben-Ztg. **44**, 683, 1939.)

Um Streichfähigkeit zu erreichen, muß man mehr Öl zugeben, als durch das Pigment gebunden ist. Bei der Filmbildung treten die Pigmentteilchen zu dichterer Packung zusammen und sondern das Öl nach der Oberfläche hin ab. [Eine Art Synärese.] Haut- und Runzelbildung kann die Folge dieser mangelnden Ölbindung sein.

Das wird, wie Lindmar schon 1916 betont hatte, vermieden, wenn man statt des Öls eine leimhaltige Wasser-in-Öl-Emulsion verwendet. Der Leimgehalt verhindert das dichte Zusammenlegen des Pigments beim Trocknen. Die Verteilung des Pigments im getrockneten Film bleibt eine gleichmäßigere. Weil das Öl sich weniger nach oben wendet, macht auch seine Vergilbung sich weniger bemerkbar. Durch den Leimgehalt wird die Trocknungszeit der verschiedenen Farben gleichmäßiger. Dadurch werden die Spannungen vermindert. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Münzinger, W. M., **Die Wasserbeständigkeit von Kunstleder.** (Nitrozellulose **12**, 107, 1941.)

Die Wasserbeständigkeit war befriedigend, so lange man eine Nitrozellulose-Deckschicht auf Baumwollgewebe herstellt. Bei Verwendung von Polymerisaten, besonders wenn sie in wässerige Dispersion gebracht worden waren, ist die Prüfung auf Wasserdichtheit notwendiger geworden. Bei den aus technischen Gründen hauptsächlich angewandten Dispersionen hat sich oft der Zusatz eines Weichmachers oder einer gewissen Menge von organischem Lösemittel als permeabilitätsvermindernd erwiesen. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

van Amerongen, G. J., und R. Houwink-Delft, **Wie der Schwefel im vulkanisierten Gummi gebunden ist.** (J. prakt. Chem. N. F. **161**, 261, 1943.)

Überlegungen, welche intramolekularen und intermolekularen Bindungen auf Grund der Molekülmodelle von Stuart zu erwarten sind. Eine Entscheidung, welche von den sich hieraus ergebenden Möglichkeiten wirklich in Betracht kommen, ist noch nicht möglich. „Dies würde zu stark kolloidchemische Betrachtungen mit sich bringen, und wir hoffen, später darauf zurückzukommen." R. E. Lg.

Staudinger, H., und H.-J. Staudinger, **Über Halogenderivate der Kautschukkohlenwasserstoffe.** (J. prakt. Chem. N. F. **162**, 148, 1943.)

Nach W. Kuhn (Kolloid-Z. **76**, 258, 1936) sind die fadenförmigen Makromoleküle des Kautschuks wegen der freien Drehbarkeit der einfachen C-Bindungen im festen Zustand und in Lösung geknäuelt. Beim Dehnen sollen sie gestreckt werden (und kristallisieren), bei der Entlastung wieder knäueln. Auch das Viskositätsgesetz für Fadenmoleküle hat Kuhn damit in Zusammenhang gebracht. Frühere Viskositätsuntersuchungen von Staudinger und auch die vorliegenden werden jedoch für eine Formbeständigkeit der Fadenmoleküle, also gegen die Streckungstheorie der Elastizität angeführt. Statt dessen wird mit der Möglichkeit gerechnet, daß im ungestreckten Zustand subröntgenographisch kleine Molekülpakete beim Strecken zu größeren, röntgenographisch erkennbaren zusammengelagert werden. Die besondere Elastizität des Kautschuks kann damit zusammenhängen, daß die Seitenketten seines verzweigten Makromoleküls wie innere Weichmacher im Sinne von K. Ueberreiter wirken. Vielleicht werden die Valenzwinkel dieser Seitenketten bei der elastischen Streckung deformiert. Die elastische Kraft würde dann dadurch hervorgerufen, daß sich die Molekülpakete von Makromolekülen mit deformierten Seitenketten in solche von Makromolekülen der ursprünglichen Gestalt zurückverwandeln. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Rath, J.-Frankfurt a. M., **Ein altperuanisches Batikmuster.** (Melliand Textil-Ber. **23**, 341, 1942.)

Ein Baumwollgewebe aus der Vorkolumbuszeit. Die Reserve für Indigo und einen braunen Pflanzenfarbstoff scheint nicht Wachs gewesen zu sein, sondern Stärkemehl, vielleicht unter Zusatz von Ton. Die Technik entspricht der im alten Ägypten, Indien und jetzt in Java ausgeübten. R. E. Lg.

Reumuth, H.-Höchst, **Einige mikro-morphologische Beobachtungen an altperuanischen Geweben.** (Melliand Textil-Ber. **23**, 343, 1942.)

Die Quellungsanalyse an Querschnitten der darin enthaltenen Wollfasern ergab trotz eines Alters von mehr als 500 Jahren keine wesentlichen Unterschiede gegenüber frischen Fasern. Nur verlief die Quellung in reinem Wasser langsamer. Die äußeren Schuppenschichten sind aber stärker zerstört.

Die alte Anfärbung mit Kochenille war nur an der Peripherie etwas in die Wollfaser eingedrungen. Der Kern war hell geblieben. Diese Verteilung hat sich auch während der Jahrhunderte erhalten.

Da sich im Innern der Baumwollfasern noch Pektin- und Protoplasmareste finden, ist damals die Rohfaser ohne jede Abkochung gefärbt worden. R. E. Lg.

Dillenius, H., **Über die Umsetzung von Zellulosen mit Formaldehyd.** (Jentgens Kunstseide Zellwolle **24**, 520, 1942.)

Auch bei abgebauter niedrigmolekularer Hydratzellulose wird die Faserfestigkeit durch Formaldehydbehandlung mit saurem Katalysator erhöht. Wenn diese Nachbehandlung folgt, so vermindert sich auch nicht die Festigkeit durch vorangegangenen oxydativen Abbau von Zelluloseketten. Deshalb werden Kettenverknüpfungen bei der Umsetzung von Zellulose mit Formaldehyd angenommen. — Nur der plastische Anteil der Dehnung, d. h. die Fließdehnung wird durch die Formaldehydbehandlung beeinflußt, nicht die elastische Dehnung. R. E. Lg.

Jaumann, A., **Die Lufthaltung künstlicher Faserstoffe.** (Jentgens Kunstseide Zellwolle **24**, 19, 1942.)

Damit die Kleidung warm halte, muß die Faser lufthaltig sein. Viele kleine und mittlere Poren sind günstiger als wenige große. Die Lufträume dürfen nicht durch das Pressen beim Tragen oder durch Nässe verschwinden. R. E. Lg.

Brecht, W., und E. Liebert-Darmstadt, **Über die Prüfung von Leimungswirkungen bei Papieren.** (Papierfabrikant 41, 9 und 18, 1943.)

Ausführlichere Beschreibung der Schwimmprobe auf Pelikan-Tinte 4001 mit photoelektrischer Bestimmung der Zeit, bis die Helligkeit der nach oben gerichteten Seite des Papiers bis zur Hälfte abgenommen hat. Selbstverständlich ist die Dicke und das Flächengewicht des Papiers in Rechnung zu setzen. Die Herstellung der Handprobe des Papiers erfordert besondere Sorgfalt. Bei der Prüfung von Ersatzstoffen für die Kolophoniumleimung ist sehr auf deren Verhalten gegenüber der Trocknungswärme zu achten. Auch bei der gewöhnlichen Leimung bleibt diese ganz unzureichend, wenn das nasse Papierblatt sofort mit einer Heizfläche von 120° C in Berührung kommt. Durch Vortrocknen bei tieferer Temperatur muß der Trockengehalt 50 Proz. überschritten haben, ehe die hohe Temperatur einwirkt.

Satinieren vermindert besonders bei schlecht geleimten Papieren die Leimfestigkeit. Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit bei der Schwimmprobe äußert sich darin, daß höhere Feuchtigkeit das Durchschlagen der Tusche verlangsamt, was hier als „Erhöhung des Leimungsgrades" aufgefaßt wird. R. E. Lg.

Heß, K., und K. E. Heumann-Dahlem, **Über Feinvermahlung verholzter Zellwände und die Reaktionsfähigkeit des Lignins mit Hydrazin.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. 75, 1802, 1943.)

Der Ligninkomplex hat bei den bisherigen Versuchen zur vollständigen Abtrennung aus dem Zellwandverband zu sehr gelitten. Das ursprüngliche Lignin ist infolge der natürlichen Wandentwicklung von Zellulose und den begleitenden Kohlehydraten umschlossen, so daß eine Auflockerung notwendig ist, um es in Lösung zu bringen. Diese Zertrümmerung der Zellwand wird hier mittels einer Schwingmühle herbeigeführt. Dann wird Hydrazin zugleich als Quellmittel für die Zellulose und als Kondensationsmittel für eine bisher unbekannte reaktionsfähige Karbonylgruppe im natürlichen Lignin verwandt. R. E. Lg.

Wurz, O., **Betriebswichtiges zu Fragen der Papierleimung.** (Papier-Fabr. 41, 1, 1943.)

In einem Fall wurde die Ursache der im Sommer häufiger auftretenden Leimungsschwierigkeiten folgendermaßen gedeutet: Von der Leimküche bis zum Siebwasser der Papiermaschine war alles in Ordnung. Die Entwässerung auf der Naßpartie war infolge der höheren Temperatur des Wassers vollständiger. Deshalb wurde die Oberflächentemperatur der Trockenzylinder herabgesetzt. Dadurch wurde die zur Frittung notwendige Temperatur unterschritten. Deshalb die Notwendigkeit des höheren Leimverbrauchs.

Bei der Verwendung von Harzaustauschstoffen ist zu beachten, daß sich bei der Mischung von zweien zuweilen die Leimwirkungen gegenseitig aufheben. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Anonym, **Die Entwicklung der Anstrichstoffe im Jahre 1942.** (Farben-Ztg. 48, 3, 1943.)

Auch über die kolloidchemischen Verfahren wird hier zusammenfassend berichtet. Verbesserung des Trocknens von geblasenen und Standölen durch fraktionierte Adsorption. Entstearinisierung durch Ausfrieren. Die Entfernung von Lezithin, Zephalin und anderen Antioxygenen. Die weitere Entwicklung der Lacktrocknung durch Licht.

Nicht nur die vielen Synthesen von Kunstharzen, sondern auch Umwandlungen natürlicher Harze. In der Einsparung flüchtiger Lösemittel haben die wässerigen Emulsionen und Dispersionen immer größere Bedeutung erlangt. Zur Beständigkeitsprüfung der daraus hergestellten Filme hat sich die reversible Trübung bei der Lagerung in Wasser bewährt. Für wässerige Bindemittel und Emulsionen sind auch Mischpolymerisate von Superpolyamiden, Alginate, Zein und sein Azetat geeignet. — Auf Kieselgur gefälltes Bleiweiß oder Zyaneisenblau besitzt hohes Deckungsvermögen. R. E. Lg.

Zeidler, G., und H. Schuster-Berlin NW 7, **Über die Viskosität von Lösungsmitteln und ihre Temperaturabhängigkeit.** (Farben-Ztg. 47, 318, 1942.)

Man könnte glauben, daß der Einfluß der Viskosität des Lösungsmittels gegenüber derjenigen des fertigen Lackes kaum von Bedeutung ist. Aber ein großer Einfluß zeigt sich doch oft bei der Notwendigkeit des Wechsels von Lösemitteln. Auch für die ökonomische Lackherstellung ist es nicht gleichgültig, ob man viel höherviskoses Lösemittel anwenden muß, oder ob man mit wenig niedrigviskosem auskommt. Die Viskosität von Hexalin ist 20mal so groß als die des Hexalinazetats und 90mal so groß als die des Butylazetats. (Die vielen weiteren Zahlen müssen im Original eingesehen werden.)

Nebenbei wird erwähnt: Je größer das Dispergiervermögen des Lösemittels auf den eigentlichen Filmbildner ist, desto geringer wird die Viskosität des Anstrichstoffes. Da man bestrebt sein muß, den Filmbildner aus möglichst großen Molekülen bestehen zu lassen, spielt das Dispersionsvermögen in der Lacktechnik eine große Rolle.

Das vorgetragene Zahlenmaterial bringt wertvolle Aufschlüsse über die Beziehungen zur chemischen Konstitution. Solche zur Molekülgröße passen oft durchaus nicht. Im allgemeinen zeigen höhere Alkohole weit höhere Viskositäten als deren Ester, obgleich die Esterbildung eine Molekülvergrößerung darstellt. Bei den aliphatischen Verbindungen einer homologen Reihe steigt die Viskosität mit ansteigendem Molekulargewicht. Bei den zyklischen Alkoholen ist es umgekehrt. Auch die Beziehungen zwischen Temperatur und Viskosität sind je nach dem Lösemittel sehr verschieden. R. E. Lg.

Große, L.-Altenburg, **Chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften von Schmierölestillaten.** (VDI.-Beiheft Verfahrenstechnik 1942, 112.)

Diese Mineralöle bestehen im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen mit 20 bis 40 C, entsprechend Molekulargewichten von 300 bis 600. Normale Parafine hohen Molekulargewichts ohne Verzweigungen, also langgestreckten Ketten, haben hohen Viskositätsindex, hohen Schmelzpunkt und Wachsartigkeit. Unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen haben kondensierte Ringe mit kurzen Seitenketten einen sehr niedrigen Viskositätsindex. Weniger kondensierte Ringe mit langen gestreckten Seitenketten, die also in ihren Eigenschaften zwischen den Aromaten und den normalen Paraffinen stehen, zeigen wiederum hohen Viskositätsindex.

Durch gemeinsame Anwendung von Destillation und Selektivextraktion wird ein Schmieröl in Fraktionen von 0,6 bis 1,4 Gewichtsprozenten des Einsatzes zerlegt und dann Siedeverhalten, Zähigkeit, Refraktion, Anilinpunkt und Ringanalyse untersucht. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Hopf, L., **Die Schwierigkeiten beim Netzen in der kalten Jahreszeit.** (Mühle **78**, 19, 1941.)
Bei seiner schlechten Wärmeleitfähigkeit erreicht Weizen und Roggen in größeren Silos meist keine Temperatur unter 0° C, wohl aber in kleineren Silos oder in Säcken. Gewöhnlich braucht der Weizen 3 bis 5 Proz. Wasserzugabe, damit er beim Mahlen bei tieferer Temperatur nicht pulvert. Gefrorener Weizen netzt nicht. Das zugegebene Wasser sackt nach unten. Zugabe von erwärmtem Wasser hat keinen Erfolg. Es werden Vorschläge gemacht zur Erwärmung des Weizens selbst. E. R. Lg.

Anonym, **Beeinflussung der Klebereigenschaften durch Feuchtigkeit und Wärme.** (Mühle **78**, 357, 1941.)
Kleberärmerer Weizen, der fließende Teige gibt, kann durch kurzes Erhitzen auf 60° C verbessert werden. Der Feuchtigkeitsgehalt darf aber 17 Proz. nicht übersteigen. Bei Temperaturen über 65° C schlägt die Kleberhärtung um in eine Verminderung der Klebereigenschaften. R. E. Lg.

v. Sybel, H.-Jena, **Lebensmitteltrocknung.** (Verfahrenstechnik, VDI.-Z. **1941**, 59.)
Apparaturen und Verfahren zum Trocknen von Gemüse, Obstpulver, Getreide, Mehl, Milch, Fischen, Eiern. Wegen einer nicht umkehrbaren Verminderung der Quellbarkeit kann die getrocknete Kartoffel nicht als Salzkartoffel verwandt werden. Das Blanchieren, d. h. die Behandlung mit 98° C heißem Wasser, welches das Braunwerden der Kartoffelscheibe an der Luft verhindert, setzt die Quellfähigkeit mehr herab, als wenn man ein Dämpfen in heißem Wasserdampf vorgenommen hätte. Nach dem Blanchieren sollte ein Abspritzen der oberflächlich verkleisterten Stärke erfolgen, weil diese sonst eine Hornschicht bildet, die das Eindringen des Einweichwassers verzögert. Kurze Trockenzeit bei höherer Temperatur beeinflußt ebenfalls die Quellung günstig. R. E. Lg.

Fritsch, E., **Die Wassereintrittsöffnungen bei Hülsenfrüchten und Getreidekörnern.** (Mühlenlabor. **10**, 97, 1940.)
Mit wässerigen basischen Farbstofflösungen kann man zeigen, daß das Wasser in Kapillaren vordringt. Um einen Verschluß der Kapillaren durch Verquellung zu verhindern, muß man die hemmende Luft durch Evakuieren entfernen. — Getreidekörner preßt man unter Wasser zusammen. Man sieht dann den perlschnurartigen Luftaustritt aus den Kapillaren. R. E. Lg.

Myrbäck, K.-Stockholm, **Der enzymatische Abbau der Stärke und der Bau der Stärkemakromoleküle.** (J. prakt. Chem. N. F. **162**, 29, 1943.)
Stützen für die Auffassung, daß die Stärke ein Polysaccharid ist, das trotz seines sehr hohen Molekulargewichts wegen starker Verzweigung der Ketten gewisser Moleküle einen hohen Endgruppengehalt zeigt. Bei der Spaltung durch Amylasen werden die Isomaltosebindungen nicht angegriffen, sondern verbleiben in den Grenzdextrinen. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Eisenbarth, H.-Berlin, **Der Weg zur heutigen Staubmaske.** (Ber. Dtsch. keram. Ges. **24**, 97, 1943.)
Erst 1928 wurde die Bedeutung des kolloiden Anteils im Staub erkannt und die Filter auch hierfür eingerichtet. Erst dann hat man auch erkannt, daß man bei der Prüfung der Kolloidfilter nicht nur staubbeladene Luft einseitig durchsaugen dürfe, sondern daß man die Selbstreinigung beim Ausatmen mit einer künstlichen Lunge nachzuahmen habe. Zu Meßzwecken hat sich radioaktiver Staub immer weiter bewährt. R. E. Lg.

Anonym, **Anreiben von Gasruß.** (Farben-Ztg. **47**, 322, 1942.)
Die Neigung der hochdeckenden feindispersen Gasruße steigt nicht nur mit der Feinheit des Korns, sondern ist auch abhängig von der auf ihm befindlichen Sauerstoffhülle. Da letztere bei den früheren Gasrußen nur gering war, neigten sie stark zur Agglomeration und ergaben körnige, hochviskose und thixotrope Anreibungen. Neueren Gasrußen wird eine „Kohlenstoff-Sauerstoffhülle" zugeschrieben, welche als Bindeglied zwischen dem Kohlenstoff und den umgebenden Bindemittel wirkt. Diese Begünstigung der Dispergierung ermöglicht bei verkürzter Mahlung die Erzielung dünnerer Pasten, besseren Glanz und Stabilität.
Dem folgt eine Angabe von L. J. Vernuto: Gasruß wird mit so viel Wasser befeuchtet, daß sich noch kein Meniskus bildet. Darauf Trocknen unter schwachem Erhitzen und Rühren. Da nach dieser Granulierung der Ruß größtenteils von der eingeschlossenen Luft befreit ist, raschere Benetzung durch das Bindemittel in der Kugelmühle. [Ein Versuch zur Überbrückung zu der vorhergehenden Angabe fehlt.] R. E. Lg.

Dane, E., **Leuchtende oder nichtleuchtende Flamme?** (Sprechsaal Keram. Glas Email **74**, 271, 1942.)
Auch hier wird nachgewiesen, daß die Wärmeübertragung z. B. beim Glasschmelzen bei ersterer besser ist. Der durch Wärmeaufspaltung der Kohlenwasserstoffe entstandene kolloide Kohlenstoff überträgt durch Ausstrahlung von Licht die Energie so viel besser, daß die Flammentemperatur einige 100° tiefer sein darf als bei der nichtleuchtenden Flamme. — Zur Erzeugung einer gut leuchtenden Flamme muß man Wirbel verhüten. Gas und Luft müssen mit gleicher Geschwindigkeit durch den Ofen streichen. Dann kann man mit einer Diffusion der beiden an den Berührungsflächen rechnen. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Küster, E.-Gießen, **Über Erzeugung von Artefakten durch Silbernitratbehandlung pflanzlicher Gewebe, insbesondere der Epidermis.** (Z. wiss. Mikrosk. **58**, 346, 1942.)
Übersicht über das sehr reiche Gießener Material an rhythmischen Silberfällungen, welche in pflanzlichen Geweben bei der Behandlung mit 1 proz. $AgNO_3$ und Belichtung auftreten können. Die Art der Ringbildung erweist sich in vielen Fällen abhängig von der Pflanzenart, dem Alter, Jahreszeiten usw. Es besteht noch keine Möglichkeit einer physikalisch-chemischen Begründung aus Zelle, Protoplasma oder Membran, weshalb sich einmal das Ringsystem auf den Umfang einer einzelnen Zelle beschränkt, das anderemal aber ungestört über viele Zellen hin sich erstreckt. „Die große Mannigfaltigkeit, die ähnliche Niederschläge, insbesondere die Liesegangschen Ringfiguren schon dann erkennen lassen, wenn man sie in anorganischen Versuchen erzeugt und die Schwierigkeiten, die ihrer kausalen Erklärung entgegenstehen, machen die Hoffnung, für die am Organismus beobachteten Reaktionsunterschiede eine Erklärung finden zu

können, zunächst noch recht gering. Gleichwohl darf die Frage gestellt werden, ob wenigstens manche der an den Niederschlagsfiguren beobachteten Eigentümlichkeiten auf artkennzeichnende Eigenschaften zurückgeführt werden dürfen." „In allen Fällen sind sie als Kunstprodukte in dem Sinne anzusprechen, daß sie keinen natürlichen, schon vor der Behandlung vorhandenen, aber noch unsichtbaren Differenzierungen der Zellen und Gewebe entsprechen." R. E. Lg.

Salazar, A. L.-Porto, **Die roten Blutkörperchen, behandelt nach der Methode mit Tannin-Eisen. Chock-Reaktion; Pseudostrukturen; Pseudomembranen.** (Z. wiss. Mikrosk. 58, 321, 1942.)

Bei dieser Färbereaktion mit Tannin, Eisen und Hämoglobin werden die Erythrozyten zuweilen mit Niederschlag von Plasma in dünner Schicht umhüllt und miteinander verkittet. [Diese Pseudomembranen erinnern an die Scheinphagezytosen, welche R. Jäger in Lungen nach Einatmung von Aluminiumstaub beobachtete und welche er auf die Gerbewirkung der in Lösung gehenden Al-Teilchen auf das gelöste Eiweiß der Umgebung zurückführte. Ref.] R. E. Lg.

Zeiger, K.-Hamburg, **Über die Elektrostatik des histologischen Präparates.** (Schr. Königsberger Gel. Ges., Naturwiss. R. 18, 33, 1942.)

Auch hier ist es das Bestreben von Zeiger, den „histologischen" Wert der Färbung nachzuweisen. Natürlich sind es nur Äquivalenzwerte für die elektrostatische Ladung des Lebenden. Denn auch sogenannte indifferente Fixiermittel wie Alkohol greifen zumindestens in den submikroskopischen Bau und den Chemismus ein. Ausgehend von der Feststellung von A. Bethe (1905), daß die Anfärbbarkeit durch saure oder basische Farbstoffe vom p_H abhängt, wird mit gepufferten Lösungen gearbeitet. Bevorzugt werden solche von hoher Dispersität, die in ihrem Molekül keine oder nur schwache Nebenradikale entgegengesetzten Charakters haben. Für basische Farbstoffe ist es Toluidinblau und Methylenblau, für saure Kristallponceau und Cyamol. Die Fehlerquelle, welche die durch verschiedene Dichte des Anzufärbenden bedingte verschiedene Farbtiefe veranlaßt, wird beachtet.

Die elektrischen Äquivalente somatischer Chromosomen liefern weitere Stützen für die Zeigersche Annahme einer Hülle. — Bei allen Formen des geschichteten Plattenepithels verschieben sich die Umladungsbereiche der formol- oder alkoholfixierten, zytoplasmatischen Anteile der Epithelzellen, sowie der Zellabkömmlinge in den verhornten Schichten in der Richtung von der Epithelbasis zur Oberfläche hin von saurem Gebiet nach dem Neutralpunkt. Mit der Verhornung vermindert sich die negative Ladung. Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen dem stark verhornten, nicht benetzbaren, durch Drüsensekret eingefetteten harten Typ des geschichteten Plattenepithels der Epidermis und der weichen, durch wässerige Drüsensekrete feuchtgehaltenen Form der Schleimhäute besteht nicht. — Bei den Angaben über den lamellaren Knochen ist zu beachten, daß die Färbungen nach seiner Entkalkung vorgenommen wurden. [Die „Diffusionszonen" könnten dadurch beeinflußt sein.]

Zur Beurteilung der Fixiermittel hat sich der Vergleich mit dem absoluten Alkohol bewährt. Allerdings ist Alkohol auch nicht ganz ohne Wirkung auf den isoelektrischen Punkt, da er denaturierend wirkt. Daß Formalin nicht nur physikalisch wirkt, hat schon F. Blum (1893) an der Verschiebung ins saure Gebiet durch die Methylierung der Aminogruppen der Eiweiße gezeigt. Chromsäure, Pikrinsäure und Osmiumtetroxyd wirken ebenfalls stark verändernd. Sublimat, Essigsäure und Trichloressigsäure stehen dem Alkohol näher. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Nyström, H.-Stockholm, **Über Phenol-Carbamid-Kondensationsprodukte und die Bildung von Cumarazonen.** (Kunststofftechn. 12, 81, 1942.)

Es wird zunächst über die von der Eulerschen Schule ausgeführten Phenolalkoholkondensationen mit Aminen, Harnstoffen und Urethanen berichtet und die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten diskutiert. Um den Einfluß der Härtung zu bestimmen, wurde der aus 1-Oxy-2-oxymethyl-4, 6-dimethylbenzol und Harnstoff in saurer Lösung kondensierte (2-Oxy-3, 5-dimethylbenzyl)harnstoff weiter in alkalischer Lösung mit Formaldehyd kondensiert und die Methylolverbindung erhalten. Bei trockener Schmelze entstand nun ein Stoff, der keinerlei Phenolreaktionen mehr gab. Die weitere Untersuchung mit Hilfe von Abbaureaktionen zeigte, daß sich ein Cumarazon, genauer ein

6, 8-Dimethyl-3, 4-dihydrocumaraz(-3)on(-2)

gebildet hatte. H-J. Orthmann.

Riechers, K.-Berlin-Tegel, **Kunststoffe im Flugzeugbau, ihre Entwicklung und Anwendung in Amerika und England.** (Kunststofftechn. 12, 85, 1942.)

Unter Anführung von 52 Literaturstellen wird eine ausführliche Übersicht über die Entwicklung des sogenannten „Kunststoffflugzeuges" in England und den USA. bis zur neuesten Zeit gegeben. Bei der Entkleidung sämtlicher geheimnisvoller propagandistischer Umhüllungen stellt sich heraus, daß es sich hierbei stets nur um verbesserte Sperrholzkonstruktionen handelt, da das Verhältnis: Holz/Harz kaum den Wert 1:1000 überschreitet. H-J. Orthmann.

Mehdorn, K.-Essen, **Betrachtungen über die Verarbeitungseigenschaften härtbarer Kunstharzmassen.** (Kunststofftechn. 12, 92, 1942.)

Zunächst werden die gebräuchlichen Begriffe: Fließvermögen und Fließeigenschaften erörtert und klargestellt, daß statt ihrer besser die genaueren Bezeichnungen: Fließweg, Fließzeit und Härtezeit verwendet werden. Das Verhalten einer Preßmasse während der Verarbeitung läßt sich am besten in einem Fließweg/Zeit-Diagramm veranschaulichen; andere Ordinaten, wie die Fluidität oder Zähigkeit entsprechen der ersteren zwar vollkommen, machen aber die Kurve unübersichtlicher. Um nun auch die Formtemperatur berücksichtigen zu können, muß man zu einem räumlichen Diagramm übergehen, während der Druck nicht berücksicht zu werden braucht, da er in einer linearen Beziehung zum Fließweg steht. Es zeigt sich also, daß eine umfassende Charakteristik des Preßvorganges nicht möglich ist, doch lassen sich jeweils Teilvorgänge durch Projektion des 3-dimensionalen Diagrammes auf eine seiner Bezugsebenen (wie an Beispielen gezeigt) erklären.

H-J. Orthmann.

Gibello, H., **Anwendung der Kolloidchemie in der Kunststoffindustrie.** (Rev. gén. Caoutchouc 19, 216, 1942.)

In Fortsetzung des Artikels von S. 195 des vorhergehenden Heftes wird die Herstellung und Anwendung von Kasein, thermoplastischen (Polyvinylen) und härtenden Kunstharzen (wie den Phenol- und Harnstoff-Formaldehydharzen) eingehend besprochen. Besonders ausführlich wird auf das System Harnstoff-Formaldehyd und die hier bei der Kondensation auftretenden Phasen, wie der reversibel und irreversibel wasserlöslichen Gele und die Abhängigkeit ihrer Bil-

dung vom p_H und dem Vorhandensein von Fremdsalzen eingegangen. H-J. Orthmann.

Goin, A., **Kunstharze, die das Radikal Vinyl enthalten.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 241, 1942.)

In einer Übersicht wird die Herstellung und Verwendung der gebräuchlichsten Vinylharze, wie Polyvinylazetat, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol und ihre Mischpolymerisate eingehend geschildert.
H-J. Orthmann.

Wiederholt, W., und F. Groebe-Berlin, **Zur Korrosion von Metallen durch Bestandteile von Kunstharzpreßstoffen.** (Kunststofftechn. u. Kunststoffanwendg **12**, 145, 1942.)

Taucht man in wässerige Auslaugungen des Phenolharzes Typ S Blechstreifen aus Kupfer, Messing, Eisen, Zink und Leichtmetall, dann zeigt sich, daß die gelösten Stoffe gegenüber reinem Wasser keine zusätzliche Korrosionskraft ausüben, wie an Hand von Abbildungen gezeigt wird. Sogar bei unmittelbarer Einbettung der Metallstreifen in das gepulverte Harz war bis zu 90 Tagen in einem Thermostaten von 40° C nur ein geringer Angriff erfolgt. Der Reihenfolge nach sind am beständigsten: Magnesiumlegierungen, Zink und Eisen, wobei die Mg-Legierungen fast gar keine Schädigungen erleiden. Zum Schluß wird noch an einigen Preßmassen analytisch die Menge der hauptsächlich angreifenden Materialien, wie Ammoniak und Chlor bestimmt.
H-J. Orthmann.

Wick, G., und J. Graßl-Bitterfeld, **Igelit PCU-Pasten und ihre Verarbeitung.** (Kunststoffe **32**, 327, 1942.)

Es wird die Verarbeitung der aus Polyvinylchlorid mit Weichmachern, jedoch ohne Wasser und Lösungsmittel, hergestellten Pasten ausführlich beschrieben. Je nach dem herzustellenden Gegenstand können sie im Streich- (Oberflächenbehandlung von Textilien, Wachstuchherstellung), Tauch- (Handschuhe, Stiefel), Gieß- (Stopfen, Manschetten) und Backverfahren (Schwämme) verarbeitet werden.
H-J. Orthmann.

Weprek, P.-Preßburg, **Einlagen in Preß- und Spritzwerkzeugen.** (Kunststoffe **32**, 331, 1942.)

An Hand zahlreicher, aus der Praxis gewählten Abbildungen und Beispielen wird die gebräuchlichste Konstruktion der Formeinlagen beschrieben. Sie bestehen meist aus zwei oder mehrgeteilten Backen und Kernen und dienen dazu, um teilweise verengte oder mit vorstehenden Teilen versehene Kunststoffgeräte herzustellen. H-J. Orthmann.

Gastrow, H.-Zerbst, **Spritzgußformen mit Abstreifplatte.** (Kunststoffe **32**, 339, 1942.)

In Ergänzung der bisherigen Arbeiten über den Bau von Spritzgußformen (Heft 10, **32**, 300, 1942) werden kurz die Spritzgußformen mit Abstreifplatte beschrieben. Da der Abstreifer an der Düsen- oder Auswerferseite angebracht sein kann, werden beide Bauarten unter Beifügung einer Zeichnung und Abbildung der Form besprochen. H-J. Orthmann.

Krannich, W.-Ludwigshafen, **Schulung in der Vinidur- und Oppanoiverarbeitung.** (Kunststoffe **32**, 341, 1942.)

Durch den starken Einsatz der Kunststoffe im Rohrleitungs- und Apparatebau ist es notwendig geworden, Kurse für die sachgemäße Verarbeitung dieser Werkstoffe einzurichten. Es wird über den Lehrplan der von der VAM 1939 in Halle eingerichteten Schule berichtet, die in 26tägigen Kursen für Anfänger und Fortgeschrittene die Arbeiter in dieses neue Gebiet einweist. H-J. Orthmann.

Bücherbesprechungen.

Chemie und Technologie der Kunststoffe. Herausgegeben von R. Houwink-Wassenaar/Holland, bearbeitet von zahlreichen Fachgelehrten. 2., verbesserte und erweiterte Auflage. Band I: Chemische und physikalische Grundlagen sowie Prüfungsmethoden. Band II: Herstellungsmethoden und Eigenschaften. Gr.-8°. Bd. I: XIV, 494 Seiten, mit 277 Abbildungen und 80 Tabellen. Preis brosch. RM 28.—; geb. RM 30.—. Bd. II: X, 448 Seiten, mit 140 Abbildungen und 83 Tabellen. (Leipzig 1942, Akademische Verlagsgesellschaft.) Preis brosch. RM 24.—, geb. RM 26.—.

Das vorliegende Werk wurde in seiner ersten Auflage in dieser Zeitschrift von Wo. Ostwald besprochen und gewürdigt. Nach relativ kurzer Zeit ist eine zweite Auflage notwendig geworden, die um etwa 275 Seiten erweitert wurde und daher nunmehr in zwei Bänden erscheint. Es wurden einige neue Kapitel hinzugenommen und andere erheblich umgearbeitet bzw. ausgebaut, woraus schon ersichtlich ist, mit welcher Intensität Verf. und Herausgeber sich bemüht haben, rascher Entwicklungen auf dem Kunststoffgebiet gerecht zu werden.

Der I. Band behandelt die theoretischen sowie wissenschaftlichen Grundlagen und Forschungsergebnisse auf dem Kunststoffgebiet. Im ersten Kapitel dieses Bandes: „Die organische Chemie der Kunststoffe" schildert W. Kern die allgemeinen Grundtatsachen und chemischen Zusammenhänge dieser Materie, so daß dieses Kapitel gewissermaßen eine Art Einführung darstellt. Im zweiten Kapitel: „Reaktionskinetik der Polymerisations- und Polykondensationsvorgänge" (G.V. Schulz) werden die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen über den Ablauf von Reaktionen, die zur Bildung hochmolekularer Reaktionsprodukte führen, geschildert. Der Bestimmung des Molgewichts hochmolekularer organischer Verbindungen ist das dritte Kapitel (W. Kern) gewidmet. Darauf folgt aus der Feder von F. H. Müller ein ganz ausgezeichneter Abschnitt: „Physik und Kolloidstruktur", der eine Überleitung von den chemischen und physikalisch-chemischen Ausführungen zu den mehr physikalischen Untersuchungen und Methoden auf dem Kunststoffgebiet bildet. Es sind das die Kapitel: „Elektrophysik der Kunststoffe" (P. O. Schupp), „Mechanische Verarbeitungsverfahren und Prüfung während der Fabrikation" (R. Houwink), „Typisierung und Normung von Kunststoffen" (W. Zebrowski), „Prüfung von Fäden und Filmen" (A.V. Blom), „Mechanische und physikalische Prüfung von formfesten Kunststoffen" (W. Zebrowski), Elektrische Prüfung der Kunststoffe" (P. O. Schupp) und „Die chemische Prüfung der Kunststoffe" (G. Bandel). Der erste Band schließt mit Ausführungen über die Wirtschaftslage der Industrie der Kunststoffe" (R. Houwink).

Im II. Band werden Herstellung, Verarbeitung, Verwendung und Chemismus verschiedener Gruppen von Kunststoffen behandelt, es handelt sich also um einen vorwiegend praktisch orientierten Stoff. Das erte Kapitel (H. Stäger) befaßt sich mit den Kunstharzen auf der Grundlage von Phenolen und deren Derivaten, während sich das zweite Kapitel (G. Widmer und K. Frey) mit den Kunststoffen aus Carbamiden und Aminotriazinen beschäftigt. Damit sind die hauptsächlichen Polykondensate bereits erschöpft. Es folgt ein Kapitel (J. Rinse) über Kunststoffe, die sich von Carbonsäuren ableiten lassen. Mit dem vierten Kapitel beginnt dann die Besprechung der

echten Additionspolymeren (E. Trommsdorff). Im fünften und sechsten Kapitel sind halbsynthetische Werkstoffe behandelt: „Kunststoffe auf der Grundlage von Zellulose" (H. L. Bredée) und „Kunststoffe auf der Grundlage von Kasein und anderen Proteinen" (W. Haller). Nach einem kleineren (leider) siebenten Kapitel: Polyamide (L. Kollek) werden im achten und neunten die Kunststoffe auf der Grundlage von Kautschuken eingehend erörtert: „Kunststoffe auf der Grundlage von Kautschuk" (R. Houwink) und „Synthetische Kautschuke" (W. Schaefer). Ein zehntes Kapitel ist wiederum halbsynthetischen Produkten gewidmet: „Verschiedene veredelte Naturprodukte" (A. V. Blom). Das gesamte Werk wird mit sehr wertvollen und umfangreichen tabellarischen Übersichten beschlossen, die sowohl über die mechanischen Eigenschaften als auch über die Gewinnung der Kunststoffe vorteilhaft unterrichten (R. Houwink).

Obwohl die Bände ein wenig den einheitlichen Guß vermissen lassen, da an ihnen eine ganze Reihe von Autoren mitgewirkt haben, und man daher leicht den Eindruck gewinnt, als handle es sich um die Zusammenfassung selbständiger und voneinander unabhängiger Schriften in einem Werk, so muß man dennoch bekennen, daß das von Houwink selber herausgegebene zweibändige Werk eines der besten auf dem Kunststoffgebiet in Deutschland ist. Dafür bürgen schon die Namen der einzelnen Autoren, die sämtlich Kenner ihrer Sache sind. Im Hinblick auf die gesamte Anlage und die Sorgfalt, mit der es ausgeführt wurde, kann man dem Buch nur uneingeschränktes Lob zollen, und ihm eine weite Verbreitung wünschen. Aber weil es eben ein so außerordentliches Werk ist, möchte man doch mit einigen Anregungen, die vielleicht bei weiteren Auflagen berücksichtigt werden können, nicht zurückhalten. Sie sollen in aller Kürze dargetan werden.

Bekanntlich ist die Ermittlung der Molgewichte hochmolekularer Verbindungen nicht nur äußerst schwierig, sondern im Hinblick auf die dabei angewendeten Methoden wohl auch zuweilen noch recht problematisch. Unter diesem Gesichtspunkt gesehen, sind wir mit den Ausführungen von W. Kern über dieses Thema nicht ganz einverstanden, besser gesagt, seine Schilderungen erzeugen nicht in allen Teilen eine volle Zufriedenheit beim Leser. Auf S. 117 (Band I) kann man lesen, daß H. Staudinger angenommen hat, die Moleküle der Additionspolymeren seien nicht kugelförmig, sondern besäßen eine gestreckte Gestalt. Bekanntlich wird diese Anschauung u. a. von Kuhn und F. H. Müller nicht in vollem Umfange geteilt. Sie nehmen vielmehr an, daß die Molekeln der Kettenpolymeren eine Knäuelgestalt besitzen. Dieser Ansicht tut W. Kern jedoch nur kurz Erwähnung und bemerkt dazu gleichzeitig, daß eine endgültige Entscheidung in dieser Frage noch nicht getroffen werden konnte. Wenn nun W. Kern selber zugibt, daß zwischen diesen beiden Auffassungen noch nicht entschieden werden konnte, verstehen wir nicht recht, warum er im Zuge seiner weiteren Ausführungen eine lineare, d. h. gestreckte Gestalt der Kettenpolymeren offensichtlich als gegeben annimmt; denn schon auf S. 118 kann man lesen: „Stoffe mit linearen Makromolekülen geben Lösungen, deren Eigenschaften durch die lineare Gestalt der Kolloidteilchen bestimmt werden; ..." S. 137 findet man weiterhin: „Der Bau der Makromoleküle muß bekannt sein, da nur lineare Makromoleküle den Beziehungen genügen." S. 140 schreibt W. Kern: „Beweise für die Gültigkeit der Staudingerschen Viskositätsbeziehung konnten aber nicht nur durch die umfangreichen Untersuchungen an polymerhomologen Reihen erbracht werden, sondern auch durch viskosimetrische Untersuchungen an einheitlichen niedermolekularen Verbindungen, deren Moleküle langgestreckte Gestalt besitzen." Auf S. 143 findet man: „Voraussetzung für die Gültigkeit des Viskositätsgesetzes ist vor allen Dingen der lineare Bau der Makromoleküle." Ref. hätte es begrüßt, wenn W. Kern diesen so wichtigen Fragenkomplex auf dem Gebiete der Viskosimetrie einmal ganz eingehend diskutiert hätte; er hätte dafür ruhig Erörterungen über den Begriff des Molgewichts, der Polymolekularität usw. kürzen können, da diese Dinge ja wohl hinreichend bekannt sind, und dafür ableiten können, wie Kuhn unter der Annahme einer statistischen Knäuelung der Moleküle zeigen kann, daß unter bestimmten Bedingungen der Raumerfüllung der Knäuel die Viskosität sehr wohl mit der Kettenlänge ansteigen kann, daß aber die Möglichkeit durchaus vorhanden ist, daß die Verhältnisse anders liegen und die Staudingersche Gleichung dann ihre Gültigkeit verliert. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt auch F. H. Müller, der nachweisen konnte, daß unter der Annahme einer statistischen Knäuelung eine Beziehung von der Art der Staudingerschen Viskositätsformel nur im Bereiche mittlerer Molgewichte gelten kann. Ähnliche Bemerkungen findet man auch in dem ausgezeichneten Buch von W. Philippoff „Die Viskosität der Kolloide" (Dresden und Leipzig 1942). In diesem Sinne billigen wir auch nicht ganz die Ausführungen von W. Kern auf S. 141, wo man lesen kann: „Einwände gegen die Gültigkeit der Staudingerschen Viskositätsbeziehung sind von verschiedenen Seiten erhoben worden. Alle Versuche, auf theoretischer Grundlage aus allgemeinen Strömungsgesetzen das viskosimetrische Verhalten von Lösungen linearer Makromoleküle zu erfassen, haben zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt und stehen meist in Widerspruch zu den experimentellen Befunden." Diese Bemerkungen gehen nach Ansicht des Ref. etwas zu weit, da ja doch Haller, Kuhn, Houwink und F. H. Müller Zusammenhänge zwischen Viskosität und Molgewicht bei Kettenpolymeren auf nicht weniger plausiblen Vorstellungen aufgebaut haben, wie es Staudinger getan hat; und man möchte der Ansicht sein, daß sich die Vorstellungen über die Knäuelgestalt von Kettenmolekülen und die sich hieraus ergebenden Folgerungen über die Beziehung zwischen Molgewicht und Viskosität in gleicher Weise theoretisch begründen lassen, wie die Interpretierung, die Staudinger für die Viskosität der Lösungen Hochpolymerer gibt. Wir wollen also sagen, daß es bei der so überaus wichtigen Viskosimetrie der Hochmolekularen unbedingt wünschenswert ist, wenn in einem Abschnitt, der die Methode der Viskositätsbestimmung als zur Ermittlung der Molgewichte geeignet empfehlen möchte, auch alle Diskussionen über diesen Gegenstand koordiniert gewürdigt werden.

Die Abweichungen, die vom Staudingerschen Viskositätsgesetz beobachtet werden, werden im allgemeinen auf Verzweigungen an den Kettenmolekülen zurückgeführt; immerhin werden aber auch von W. Kern Fälle mitgeteilt, wo man bei Unstimmigkeit des Viskositätsgesetzes nicht auf Verzweigungen zurückgreifen kann, so daß also die Deutung der Unstimmigkeiten offen bleiben muß. Demgegenüber aber bringt nun R. Houwink (Band II, S. 325 unten) Erklärungen hierfür und schreibt: „Auf Grund seiner oben genannten Untersuchungen — wobei eine Diskrepanz zwischen den osmotisch und den viskosimetrisch bestimmten Polymerisationsgraden gefunden wird — nimmt Staudinger an, daß die Makromoleküle verzweigt sind. Unserer Auffassung nach kann

man die Diskrepanz eher einer mehr oder weniger intensiven Knäuelung zuschreiben und den Kompaktheitsgrad in dem Exponenten n der Gleichung zum Ausdruck bringen." Derartige, sich augenscheinlich widersprechende Schilderungen nehmen dem Werk etwas den Charkter einer Einheitlichkeit, und es muß irreführend wirken, wenn die Autoren sich bald dieser, bald jener Ansicht anschließen. So sprechen R. Houwink und F. H. Müller nur von Knäuelmolekülen, während W. Kern immer von einer gestreckten Gestalt der Kettenmoleküle redet. Eine etwas einheitlichere Führung des Werkes wäre sicherlich geboten, zumal es — wie im Vorwort betont wird — auch der jüngeren Generation als Wegweiser auf diesem Gebiete dienen soll. Das aber ist bei uneinheitlicher Interpretierung der Verhältnisse nicht gut gewährleistet. Die von Bredée und de Booys sowie Houwink und Klaassens entwickelte Formel

$$\eta s/c = K \cdot P^n$$

ist von W. Kern auf S. 141 (Band I) falsch angegeben worden. Er schreibt sodann, daß der Exponent n von Houwink zu 0,6 gefunden wurde, während Houwink selber (Band II, S. 325) betont, daß er n zu 1,6 bei Kautschuk fand. Hier liegt offensichtlich eine Unklarheit vor. — Über die Viskositätsverhältnisse in konzentrierteren Lösungen schreibt W. Kern auf S. 137 (Band I): „Die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viskosität linearer Molekülkolloide bis zu höheren Konzentrationen ist bis heute durch keinen allgemein gültigen Ausdruck faßbar. Die von verschiedenen Forschern aufgestellten Viskositäts-Konzentrations-Beziehungen können zwar teilweise theoretisch begründet werden, haben aber nur einen beschränkten Gültigkeitsbereich und lassen sich auch nicht auf alle Stoffe anwenden." In diesem Zusammenhang werden die Arbeiten von Bredée und de Booys erwähnt, die sehr wertvolle Ansätze gemacht haben, um die Zusammenhänge zwischen Viskosität und Konzentration zu erfassen und einheitlich darzustellen. Nun sieht man nicht gut ein, wieso die von Bredée und de Booys gefundenen Beziehungen, obwohl halb empirisch, nicht dennoch von allgemeinerer Bedeutung sein sollen. Ref. möchte sogar der Ansicht sein, daß sie sehr schön geeignet sind, die Unterschiede herauszustellen, die zwischen den verschiedenen Polymerisaten im viskosimetrischen Verhalten vorhanden sind; und es wäre zu begrüßen, wenn auch diesen Arbeiten entsprechende Beachtung geschenkt wird. — Ähnlicher Ansicht wie über den Abschnitt „Viskosität" sind wir über das Kapitel „Diffusion, Dialyse, Ultrafiltration". W. Kern schreibt: „Schon die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten stößt auf Schwierigkeiten, da häufig anomale Schichtenverteilungen (W. Kern meint sicherlich: Konzentrationsverteilung in den Schichten) gefunden wurden, die dem Fickschen Gesetz nicht entsprechen und aus denen sich keine Diffusionskoeffizienten berechnen lassen. Sowohl die theoretisch wie auch experimentell gefundenen Beziehungen zwischen Diffusionskoeffizienten und Teilchengröße lassen sich deshalb auf hochmolekulare Stoffe nicht anwenden." Diese Schilderungen treffen die Verhältnisse nicht ganz. Ref. könnte W. Kern eine große Anzahl von Veröffentlichungen nennen, die beweisen, wie hervorragend die Diffusionsmethode geeignet ist, auch die Molgewichte von Verbindungen mit größeren Molekülen zu ermitteln. Ref. hat selber diese Frage jahrelang bearbeitet, kann daher auch beurteilen, daß die Behauptungen von W. Kern nicht ganz den Tatsachen entsprechen. Man gewinnt den Eindruck, als ob der Autor sich beeilt, alle diejenigen Methoden, mit denen er selber nicht sehr viel in Berührung gekommen ist, mit wenigen Worten abzutun, was im Rahmen eines Buches, das den allgemeinen Stand sachlich wiedergeben soll, nicht ganz zweckmäßig ist. Ref. möchte zusammenfassend W. Kern die Anregung geben, sein im übrigen ausgezeichnetes Kapitel über die Molgewichtsbestimmungen bei Hochpolymeren noch zu verfeinern und gegebenenfalls auch auszubauen. Dafür können solche Sätze wie: „Für Lösungen von linearen Makromolekülen gilt also in bezug auf ihre Dicke das Einsteinsche Gesetz, in bezug auf ihre Länge aber die Staudingersche Viskositätsbeziehung" gerne entbehrt werden. Die folgerichtige Weiterführung der zum Ausdruck gebrachten Gedanken wäre nämlich: ... weil ihre Dicke rund und ihre Länge linear ist.

W. Scheele (Celle).

Lehrbuch der organischen Chemie. Von Prof. Wo. Langenbeck-Dresden. 8°. XVI, 359 Seiten, mit 5 Abbildungen. Vierte, verbesserte und ergänzte Auflage. (Dresden 1943, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 14.50.

Zu der jährlichen Neuauflage des vortrefflichen Langenbeckschen Lehrbuches ist nicht viel Neues den vorangegangenen Besprechungen hinzuzufügen. Die klare, immer anschauliche und durch die zahlreichen Ausblicke auf Anwendungen immer interessante Schreibweise zeichnet gerade dieses Lehrbuch besonders aus von vielen anderen, die das gleiche Gebiet behandeln. Wo. O.

Allgemeine und anorganische Chemie. Von G. Schwarzenbach-Zürich. 2. Auflage. XII, 318 Seiten, mit 39 Abbildungen. (Leipzig 1943, Verlag Georg Thieme.) Preis brosch. RM 7.20, geb. RM 8.40.

Das Buch, das kein Lehrbuch im eigentlichen Sinn, sondern mehr ein Repetitorium für Chemiker ist, die sich in die neuere Entwicklung der theoretischen Vorstellungen der Chemie, besonders der Oktett-Theorie einarbeiten wollen, ist gegenüber der ersten Auflage nur wenig verändert, doch wurden eine Reihe kleiner Schwächen, wie sie bei Erstauflagen erfahrungsgemäß unvermeidlich sind, verbessert. Außerdem wurde ein Abschnitt über komplizierter gebaute, flüchtige Verbindungen eingefügt.

H. Reihlen (Tübingen).

Chemisches Praktikum für Mediziner. Von Dr. habil. Wilhelm Hurka-Graz. Kleinoktav. 93 Seiten, mit 2 Abbildungen. (Wien 1942, Springer-Verlag.) Preis brosch. RM 3.60.

In 4 Gruppen — Allgemeine Vorbemerkungen, Anorganischer Teil, Organischer Teil und Quantitative Analyse — gegliedert, gibt das Buch außer der eigentlichen Versuchsanweisung auch allgemeine Hinweise und Anleitungen, die dem Anfänger die zuerst ja stets vorhandenen Schwierigkeiten überbrücken helfen. Das gebotene Material ist umfangreicher, als in 3 Wochenstunden verarbeitet werden kann. Es ermöglicht daher eine örtlich zugeschnittene Auswahl und eine Ausrichtung auf die Belange des jeweiligen physiologisch-chemischen Praktikums. Bei den Ausbildungsverhältnissen der Ostmark, für die das Buch in erster Linie gedacht ist, ist dies besonders leicht auszuführen. In seiner übersichtlichen Gestaltung, seiner prägnanten und didaktischen Darstellung stellt das Buch eine wertvolle Bereicherung des an sich schon nicht geringen einschlägigen Schrifttums dar. Es wird sich im Reiche sicherlich viele Freunde erwerben. Strack (Leipzig).

Vorlesungen über theoretische Physik. Von Prof. Dr. Arnold Sommerfeld-München. Band I:

Mechanik. 8°. VIII, 275 Seiten, mit 58 Figuren. (Leipzig 1943, Akademische Verlagsanstalt Becker & Erler.) Preis brosch. RM 7.50, geb. RM 8.70.

Es ist sehr begrüßenswert, daß sich einer der bekanntesten theoretischen Physiker entschlossen hat, seinen Vorlesungszyklus über seinen unmittelbaren Schülerkreis hinaus der Öffentlichkeit zugänglich zu machen. Neben das bekannte und in seiner Klarheit und Vollständigkeit geschätzte Werk über Wellenmechanik tritt also vom selben Verfasser eine Darstellung des gesamten insbesondere klassischen Gebietes der theoretischen Physik. Der vorliegende 1. Band über Mechanik führt in klarer Weise in die Behandlung der Systeme mit endlich vielen Freiheitsgraden ein. Zahlreiche physikalische und technische Anwendungen, zum Teil in Übungsaufgaben gekleidet, vertiefen das Verständnis für die abgeleiteten allgemeinen mechanischen Prinzipien. Der Verlag hat dem Werk einen würdigen Rahmen gegeben.

F. H. Müller (Leipzig).

Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie. Dritte, vollständig umgearbeitete Auflage. Teil II mit 122 Textabbildungen. Kristalloptik und Strukturbestimmung. Von Dr. Paul Niggli-Zürich. 199 Seiten. (Berlin 1943, Gebrüder Borntträger.) Preis brosch. RM 8.80.

Dem ersten Teil des Nigglischen Lehrbuches der Mineralogie und Kristallchemie in 3. Auflage (Besprechung in dieser Zeitschrift, Bd. **101**, H. 2, 1942) ist in erfreulich kurzem Abstande der II. Teil gefolgt. Er umfaßt „Kristalloptik und Strukturbestimmung". Die eigentliche Kristall- und Mineralchemie wird den Teil III des Lehrbuches bilden.

In der Beschränkung auf die für eine schnelle und sichere Mineralbestimmung so überaus wichtigen optischen Eigenschaften kristallisierter Körper bildet Teil II gewissermaßen ein in sich abgeschlossenes Lehrbuch der Kristalloptik, das in seiner knappen und doch umfassenden Darstellung besonders geeignet erscheint für die Benutzung bei den kristalloptischen Übungen im Hochschulunterricht und darüber hinaus für jeden, der mit kristalloptischen und kristallröntgenographischen Untersuchungen zu tun hat. Zur Erleichterung bei den optischen Mineralbestimmungen wurden den bereits in den früheren Auflagen nach Umfang und Inhalt weitgehend festgelegten Abschnitten über die Grundlagen der Kristalloptik neu hinzugefügt die kristalloptischen Daten der nicht völlig opaken Mineralien; sie enthalten für rund 400 Mineralarten Angaben der Licht- und Doppelbrechung, des optischen Charakters, Farbe usw. Ein kurzer Abschnitt über die optische Untersuchung opaker Mineralien im auffallenden Licht mit einer Tabelle der 60 häufigsten Erze führt in die Methoden der Erzuntersuchung ein. Die Anwendung des Universaldrehtisches hat ausführliche Besprechung gefunden. Die Abschnitte über die Interferenzerscheinungen von Röntgenstrahlen an Kristallen und über die Methoden der Kristallstrukturbestimmung mit Röntgeninterferenzen sind gegenüber der 2. Auflage entsprechend ihrer wachsenden Bedeutung bei allen mineralogischen Untersuchungen erheblich erweitert worden. So stellt sich Teil II der 3. Auflage des Nigglischen Lehrbuches ebenbürtig dem vorausgegangenen ersten Teil an die Seite und wird seine Aufgabe als Führer und Lehrer durch das wichtige Gebiet der kristalloptischen Erscheinungen in vollem Umfange erfüllen können. E. Rimann (Dresden).

Übungen zur Wachstums- und Entwicklungsphysiologie der Pflanze. Von Dr. Ulrich Ruge. XI, 136 Seiten, mit 50 Abbildungen. 8°. (Berlin 1943, Springer-Verlag.) Preis brosch. RM 7.80.

Unter Ausschluß speziell den Genetiker angehender Fragen werden hier 150 Versuche über die wesentlichen Abschnitte der Entwicklung der Pflanze vom Samen bis zum ausdifferenzierten Organismus vor Anlegung der Vermehrungsorgane zusammengestellt. Ein Pflanzenverzeichnis stellt die benutzten Objekte, ein Sachverzeichnis die reiche Fülle der behandelten Gegenstände zusammen. Obgleich die kleine Schrift hauptsächlich den Botaniker und den Entwicklungsphysiologen angeht, werden, worauf hier besonders hingewiesen sei, auch mancherlei kolloidchemische Gegenstände erwähnt, so den Liesegangschen Ringen ähnliche Zonen nach Enzymeinwirkung auf gequollene Samen, die Adsorption keimungshemmender Stoffe durch das Substrat, der osmotische Wert von Nährlösungen, der Zellen kälteresistenter Pflanzen, von Zellen vor und nach Streckungswachstum, die Viskosität des Protoplasmas ruhender und wachsender Zellen, wie — allerdings nur beurteilt nach der Plasmolyseform — an Zellen winterfester, wärmeharter und Gewächshauspflanzen, Aziditätsmessungen bei Säurekrümmungen von Hypokotylen, die Kataphorese der Streckungswuchsstoffe u. a. m.

Hans H. Pfeiffer (Bremen).

Pharmakognosie, I. Teil. Von Dr. Alfred Mosig-Dresden. (Die Lehrapotheke, Band 3.) Zweite verb. Auflage. VII, 67 Seiten mit 1 Tafel. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 3.50.

Das in der Sammlung der „Lehrapotheke" erschienene Bändchen „Pharmakognosie, I. Teil" ist nach 2 Jahren bereits in der 2. Auflage erschienen. Das seinerseits über die 1. Auflage abgegebene günstige Urteil kann erneut unterstrichen werden; bei der notwendigen Begrenzung hat Mosig seine Aufgabe, dem Apothekerpraktikanten eine Anleitung zum Studium der Pharmakognosie zu geben, in vortrefflicher Weise gelöst. Wojahn (Jena).

Wasseruntersuchungen. (Chemische Untersuchung und Beurteilung von Trink- und Brauchwasser, Schwimmbadwasser, Kesselspeisewasser, Abwasser und Vorflut.) Von Dr. Karl Höll-Berlin. Kl.-8°. VII, 132 Seiten, mit 1 Abbildung. (Dresden 1943, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 5.—.

Das Buch vermittelt zunächst die allgemeinen Arbeitsregeln, die bei der Wasseruntersuchung zu beachten sind, und geht etwas näher auf die kolorimetrischen Arbeitsmethoden ein. Sehr brauchbar sind die Hinweise auf die richtige Probeentnahme. Die Abschnitte über die „kleine Trinkwasseranalyse" und die „große Trinkwasseranalyse für Leitungswasser" zeichnen sich durch knappe Darstellung aus und bilden einen guten Leitfaden für die Untersuchung von Wässern.

Auf einige Druckfehler und kleine Unstimmigkeiten, die indessen den Wert des Buches nicht beeinträchtigen, sei hingewiesen:

Wir halten z. B. die Keimzählung und die einfache Prüfung auf Bakterium-Coli, die in zahlreichen Wasserwerkslaboratorien vom Chemiker laufend durchgeführt werden, nicht für eine dem Mediziner ausschließlich vorbehaltene Sache. Das würde in vielen Fällen unpraktisch sein. — Papierfabrikabwässer enthalten keine Sulfite, wohl aber die Abwässer der Sulfitzellstoffindustrie; hier empfiehlt sich daher die Sauerstoffbestimmung nach Alsterberg (nicht Asterberg, siehe Seite 63). Die zugehörige Kohlensäure hält die Bikarbonate in Lösung, nicht die Karbonate (Seite 84 und 85 oben). — Die Übersicht

über die verschiedenen Formen der im Wasser vorhandenen Kohlensäure will uns nicht ganz klar erscheinen. — Die Angaben über die Erfahrungen bei der Entsäuerung mit Magnomasse im Vergleich zu Magnesit decken sich nicht mit unseren praktischen Beobachtungen; auch hinsichtlich der Enteisenung mit Magnomasse haben wir bessere Erfahrungen gemacht (Seite 88 und 91). — Auf Seite 89 muß es auf Zeile 6 heißen: „Basenaustauscher" statt „Wasserstoffaustauscher". — Auf Seite 97 ist vom Wofatit- und Kunstharzverfahren die Rede; Wofatit ist ein Kunstharz. — Der Beurteilung der Wasseranalysen auf Seite 101 und 102 können wir uns nicht anschließen. Ein Wasser mit 0,7 mg-Liter Fe ist unseres Erachtens kein „einwandfreies Trinkwasser", ebensowenig ein Wasser mit 4,5 mg-Liter Fe und 0,6 Mn. Hier ist zwar auf die dann notwendige Enteisenung hingewiesen, aber nicht auf den dabei im Wasser verbleibenden zu hohen Mangangehalt. — Die Beurteilung „als Trinkwasser brauchbar" kann den Unkundigen zu irrigen Auffassungen verleiten.

Die über Kesselspeisewässer gemachten Ausführungen sind zwar ausdrücklich nur als kurze Hinweise gedacht, können aber leicht zu falscher Beurteilung verführen. Zum Teil entsprechen sie auch nicht den neuesten Erfahrungen, z. B. ist eine Anreicherung an NaOH im Kesselwasser auf 6000 mg pro Liter zu hoch (Seite 108). Nur auf dies eine sei hingewiesen. Schließlich vermissen wir bei der Behandlung der Entkieselungsverfahren die hauptsächlich in der Praxis bisher bewährten Methoden.

Der eigentliche Wert des Buches liegt also in den auf kleinstem Raum mit ausreichender Vollständigkeit wiedergegebenen Verfahren bei der Untersuchung von Trink- und Gebrauchswässern. Das Buch ist aus diesem Grunde auch weiteren Kreisen, als nur den Heeresapothekern — für die es gedacht ist —, zu empfehlen.

Haupt (Bautzen).

Salz, Rauch und Fleisch. (Theorie und Praxis des Pöckelns und Räucherns.) Von Dr. med. vet. Raphael Koller-München. 391 Seiten, mit 14 Abbildungen im Text und 18, davon 6 farbigen Tafeln. (Salzburg 1941, Verlag „Das Bergland-Buch".) Ohne Preisangabe.

Auch beim Gedenken an die Wichtigkeit dieser Verfahren ist man überrascht, wieviel hierüber aus dem Schrifttum zusammengetragen werden konnte. Mit dieser Sammlung und Sichtung ist ein für dieses Gebiet grundlegendes Buch entstanden. Überall sind Brücken zur Kolloidchemie vorhanden, ob es sich nun um die Durchdringung des Fleisches mit der Pöckellösung, den Einfluß der Nebensalze aus den verschiedenen Meerwassern bei der Heringeinsalzung, um die Reihenfolge des Eindringens der löslichen Pöckelzutaten (darunter auch Zucker) handelt oder um die Beeinflussung des Eindringens der Gase und Dämpfe in ihrer Beeinflussung durch oberflächliche Entquellung usw. Zur Kennzeichnung der Ausführlichkeit sei erwähnt, daß den Umsetzungen des Hämoglobins mit den Nitriten allein über 40 Seiten gewidmet sind. Überall werden auch die Einflüsse der Bakterien, Enzyme usw. berücksichtigt, was den Kreis der Leser vergrößern wird. Diese haben dann aber zu berücksichtigen, daß von Schlagworten im Text sehr viel mehr vorhanden ist als im Inhaltsverzeichnis, in dem nicht einmal die wichtigen Eigenarbeiten des Verfassers über die Untersuchung im ultravioletten Licht erwähnt sind.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Patent-Teil.

Aus dem Laboratorium für Adsorptionstechnik, Aussig a. d. E.

Herstellung und Anwendung technischer Adsorptionsstoffe.

Von Dr.-Ing. Franz Kainer [Krczil] (Aussig a. d. Elbe).
Beh. aut. und patentamtl. beeid. Zivilingenieur für techn. Chemie.

(Schluß)

(Eingegangen am 1. Januar 1943)

Die zum Trocknen von Gasen benützten großoberflächigen Stoffe von der Art der Aktivkohle, des Kieselsäuregels oder des Tonerdegels müssen von Zeit zu Zeit, wenn der Restwassergehalt des zu trocknenden Gases einen bestimmten Gehalt übersteigt, regeneriert werden.

Diese Regenerierung der mit Wasserdampf beladenen Adsorbentien erfolgt mit heißen Gasen, Abgasen usw. Diese Gase werden zweckmäßig in einem Kreislauf gemäß dem in Fig. 9 dargestellten Schema vorgenommen.

Der Adsorber A, z. B. ein zylindrischer Behälter mit einer Kieselgelschicht zwischen zwei Siebböden, dient zur Trocknung von z. B. Wasserstoffgas. Während des Trockenprozesses tritt das nasse Wasserstoffgas durch den Schieber a von unten in den Adsorber A ein und passiert die Kieselgelschicht. Hierbei gibt das Gas seinen Wassergehalt an das Kieselgel ab, und das Trockengas verläßt durch Schieber b die Anlage in die Verbrauchsleitung.

Wenn das Gel mit Wasser gesättigt ist, verliert es seine Trockenwirkung und muß wiederbelebt werden. Zu diesem Zwecke wird das aufgenommene Wasser durch eine Wärmebehandlung aus dem Gel wieder ausgetrieben. Man schaltet durch Schließen der Schieber a und b den Adsorber aus dem Trockenbetrieb aus, öffnet die Schieber c und d, setzt den Ventilator V in Betrieb und schaltet den Erhitzer E

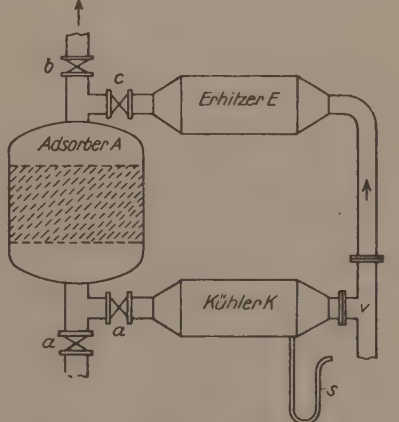


Fig. 9. Vorrichtung zur Trocknung von Adsorbentien.

und den Kühler K ein. Dieses ganze System ist mit Wasserstoffgas gefüllt, welches vermittels des Ventilators V durch den Adsorber gefördert wird.

Man regeneriert mit dem Wasserstoffgas selbst und nicht etwa mit Heißluft, um zu keiner Zeit ein explosives Gemisch in der Anlage zu haben. Das von dem Ventilator geförderte Wasserstoffgas wird im Erhitzer E auf 180—200° erwärmt, das heiße Gas tritt oben in den Adsorber A ein und verdunstet bei seinem Durchgang durch das Gel das darin enthaltene Wasser. Bei dieser Wasserverdunstung wird Wärme verbraucht, und das Gas kühlt sich ab. Dieses warme, mit dem Wasser beladene Gas tritt dann in den Kühler K ein, wo es gekühlt wird. Durch diese Kühlung scheidet sich das Wasser aus, welches durch ein Siphonrohr S oder einen Kondenstopf aufgenommen und von neuem über den Erhitzer geschickt wird und so fort, bis das Kieselgel ganz getrocknet, also regeneriert ist. Dabei steigt die Temperatur des aus dem Kieselgel austretenden Gases ständig und kann zum Schluß die Temperatur des eintretenden Gases einnehmen. Da beim Durchgang durch den Kühler der gesamte Wärmeinhalt des Gases vernichtet wird, muß es im Erhitzer wieder von neuem auf die Regeneriertemperatur erwärmt werden. Durch diese für die Wasserabscheidung erforderliche abwechselnde Kühlung und Erhitzung des Gases ist die Wärmebilanz eine sehr ungünstige. Die dem Gas im Erhitzer zugeführte Wärmemenge wird nur zu etwa 50—60 Proz. für den gewünschten Zweck nutzbar gemacht.

Um die Wärmebilanz zu verbessern hat man bereits vorgeschlagen, unter Verzicht auf eine vollständige Abscheidung des Adsorptes durch eine unvollständige Kühlung des umlaufenden Gases dessen Wärmeinhalt zum Teil wenigstens zu erhalten.

Nach M. Stauber[18]) kann man dieses in wärmewirtschaftlicher Beziehung wenig befriedigende Verfahren dadurch verbessern, daß unter Beibehaltung des Gaskreislaufes das verdampfte Adsorpt abgeschieden wird, ohne daß das Trägergas abgekühlt wird. Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß, wie in Fig. 10 dargestellt, in Verbindung mit dem Gaskreislauf, jedoch nicht im Gasstrom selbst, sondern in einer Abzweigung liegend, gekühlte Flächen angeordnet werden. Das heißt das aus dem Adsorber kommende Gas wird mit derselben Temperatur wieder dem Erhitzer zugeführt, so daß die erforderliche Aufheizung sich mit fortschreitender Regenerierung immer geringer gestaltet. Lediglich die Wärmemenge, die im Adsorber für die Verdampfung des Adsorptes verbraucht, also zugute gekommen ist, muß ausgebracht werden, so daß der für die Regenerierung notwendige Wärmebedarf sich auf die theoretische Menge beschränkt.

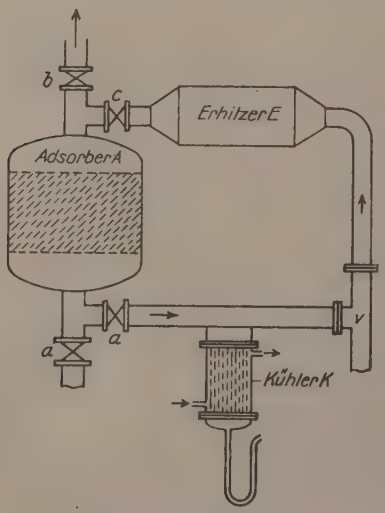


Fig. 10. Vorrichtung zur Trocknung von Adsorbentien nach DRP. 704350.

Die Abscheidung des verdampften Adsorptes, z. B. Wasser, durch den in einer Abzweigung liegenden Kühler ist bei diesem Verfahren dadurch bedingt, daß die Wasserdampfspannung im heißen Gasstrom höher ist als an den gekühlten Flächen des Kühlers und zur Ausgleichung dieses Spannungsunterschiedes Wasserdampf aus dem Gasstrom in den Kühler wandert, wo er durch Kondensation aus dem System entfernt wird.

2. Trocknen von organischen Flüssigkeiten.

Die zum Entwässern von organischen Flüssigkeiten benützten hydrophilen Adsorbentien, wie Kieselsäuregel oder Tonerdegel, können ihres hohen Preises wegen nur dann nutzbringend verwandt werden, wenn sie zur mehrmaligen Verwendung wiederbelebt werden.

Diese Wiederbelebung der gleichzeitig mit Wasser und organischer Flüssigkeit beladenen Adsorptionsmittel erfolgt durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Wasserdampf und Heißluft.

Von M. Stauber[19]) ist nun ein Verfahren entwickelt worden, welches hydrophile Adsorbentien, die zur Entwässerung mit Wasser nicht mischbarer organischer Flüssigkeiten gedient haben, ohne die mit dem Wasser im Adsorptionsmittel enthaltende organische Flüssigkeit entfernen zu müssen, von ihrem Wassergehalt befreit werden können. Man erzielt eine solche Wiederbelebung dadurch, daß man heiße Dämpfe derselben Flüssigkeit, zu deren Trocknung das Adsorbens benutzt wurde, zur Wiederbelebung durch das beladene Adsorbens geleitet werden.

Für den Fall, daß die Temperatur der siedenden organischen Flüssigkeit für die schnelle Wiederbelebung nicht ausreicht, hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, die Temperatur der Dämpfe durch Überhitzung zu erhöhen. Hierbei genügen im allgemeinen Temperaturen unter 200°.

0,5 kg Kieselgel in 250 mm hoher Schicht, welches z. B. zur Entwässerung von technischem Benzol gedient hatte, enthält 20 Proz. Wasser und auch etwa 20 Proz. Benzol.

Zur Wiederbelebung des Kieselgels werden überhitzte Benzoldämpfe von etwa 170° durch die Gelsäule geleitet, und die entweichenden gemischten Benzol-Wasserdämpfe in einem Kühler kondensiert. Das Kondensat trennt sich auf Grund der verschiedenen spezifischen Gewichte in eine untere, wässerige und eine obere Benzolschicht. Im Verlauf von einer Stunde ist das Gel restlos entwässert.

B. Reinigung von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten.

1. Entfernung von organisch gebundenem Schwefel aus Wassergas.

Die Entfernung organisch gebundenen Schwefels aus Gasen bei der sogenannten Feinreinigung der Gase ist bekanntlich erheblich schwieriger durchzuführen als die Beseitigung des Schwefelwasserstoffes.

[18]) DRP. 704350, Gebr. Herrmann.

[19]) DRP. 701950, Gebr. Herrmann.

Die Adsorption der organischen Schwefelverbindungen an aktiver Kohle führte bisher zu keinem befriedigenden Erfolg.

Nach F. Giller und F. Winkler[20]) lassen sich nun solche organische Schwefelverbindungen aus Wassergas praktisch vollkommen entfernen, wenn man eine bestimmte Aktivkohle verwendet, die mit oxydierenden Mitteln imprägniert ist. Diese geeignete Aktivkohle wird dadurch hergestellt, daß man auf einer Schicht feuerfesten Materials lagerndes stückiges oder einkörniges kohlenstoffhaltiges Material mit Hilfe heißer aktivierender Gase ständig durchrührt. Schlägt man auf eine derartige Aktivkohle beispielsweise Natriumnitrit nieder, so erhält man eine Masse, welche befähigt ist, aus Wassergas die organischen Schwefelverbindungen praktisch vollständig zu entfernen.

An Stelle des Natriumnitrits können andere Nitrite, ferner Chromate, Permanganate, Persulfate oder Perborate verwandt werden.

In einem senkrecht angeordneten Rohr mit einem Querschnitt von 3,6 cm wird auf eine Länge des Rohres von etwa 1 m die erwähnte mit 10proz. Kaliumbichromatlösung getränkte und dann bis auf einen Wassergehalt von 20 Proz. getrocknete aktive Kohle angeordnet. Durch das Rohr wird bei gewöhnlicher Temperatur Wassergas, welches je Kubikmeter 135 mg organisch gebundenen Schwefel enthält, mit einer Geschwindigkeit von 90 Liter in der Stunde geleitet. Das gereinigte Gas enthält nur 1,6 mg organisch gebundenen Schwefel je Kubikmeter.

Bei der weiteren Ausbildung dieses Verfahrens haben F. Giller und F. Winkler[21]) ferner festgestellt, daß man nicht unbedingt auf eine besondere Imprägnierung der aktiven Kohle angewiesen ist, sondern daß man ebenfalls sehr gute Wirkungen erzielt, wenn man dem zu reinigenden Gas Stoffe, wie Chlor oder Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon, als oxydierende Mittel einverleibt. Im Falle der Verwendung von Chlor ist dafür Sorge zu tragen, daß sich die Reaktion im alkalischen Medium vollzieht. Zu diesem Zwecke kann man der aktiven Kohle Alkalien zusetzen.

In dem vorbeschriebenen Rohr wird auf eine Länge des Rohres von etwa 1 m eine mit 10proz. Sodalösung getränkte und dann bis auf einen Wassergehalt von 20 Proz. getrocknete Aktivkohle der genannten Art angeordnet. Durch das Rohr wird bei gewöhnlicher Temperatur Wassergas geleitet. Dem Wassergas sind auf je 50 Liter 10 ccm Chlorgas zugesetzt. Durch die Behandlung sinkt der Gehalt des Gases an organisch gebundenem Schwefel von 135 mg je Kubikmeter auf 0,4 mg Kubikmeter.

2. Reinigung von chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie solche des Azetylens, Äthylens, Äthans und Methans, neigen infolge ihres Gehaltes an geringen Mengen an Metallchloriden zur Zersetzung. Diese Metallchloride lassen sich nach F. Povenz und A. Rieche[22]) nun leicht aus den chlorierten Kohlenwasserstoffen entfernen, wenn man diese Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Verbindungen des Typus des Äthylenoxyds und geringen Mengen Wasser behandelt und die hierbei gebildeten nichtflüchtigen Stoffe durch Adsorption an Tonerde, Kohle usw., gegebenenfalls nach einer vorherigen Destillation entfernt.

In den chlorierten Kohlenwasserstoff wird gasförmiges Äthylenoxyd eingeleitet, deren Menge dem Gehalt des chlorierten Kohlenwasserstoffes angepaßt wird. Darauf wird bei Gegenwart von wenig Wasser oder im Wasserdampfstrom der chlorierte Kohlenwasserstoff abdestilliert. Das Äthylenoxyd kann auch während der Destillation eingeleitet werden. Zweckmäßig wird zur Bindung der gebildeten fein verteilten Metallverbindungen ein Adsorptionsmittel, wie gefällte Tonerde, aktive Kohle und dergleichen, zugesetzt.

Man kann auch so verfahren, daß der mit Äthylenoxyd behandelte Chlorkohlenwasserstoff durch ein Filter, gegebenenfalls in Gemeinschaft mit Adsorptionsmitteln, von den ausgeschiedenen Stoffen befreit wird. Der so gereinigte Chlorkohlenwasserstoff ist vollkommen neutral und beständig.

3. Reinigung von Druckhydrierungsprodukten.

Aus Druckhydrierungsprodukten von Kohlen und Teeren, insbesondere von Steinkohle oder Steinkohlenteer sowie von Extraktionsprodukten der Kohle, Destillations-, Spalt- und Raffinationsrückständen lassen sich Asphaltteer und asphaltartige Stoffe z. B. durch Destillation und bzw. oder durch Ausflocken mit wasserstoffreichen aliphatischen Kohlenwasserstoffen entfernen.

Die auf vorbeschriebene Weise von Asphaltstoffen befreiten Öle werden nach M. Pier und K. Schoenemann[23]) dann mit Adsorptionsmitteln, wie Bleicherde oder Aktivkohle, zweckmäßig in Gegenwart solcher Lösungsmittel, die harzige Stoffe in adsorbiertem Zustand nicht zu lösen vermögen, z. B. Alkohol, Ketonen oder Alkohol-Benzol-Gemischen, behandelt.

C. Entfernung von Alkohol aus alkoholischen wässerigen Getränken.

Mit Hilfe von Kieselsäuregel kann man nach H. Plauson[24]) den Alkoholgehalt aus wässerigen alkoholischen Getränken, wie Bier, Wein usw., herabsetzen und dabei gleichzeitig große Mengen an Alkohol gewinnen.

Bei diesem Verfahren macht man einerseits von der Tatsache Gebrauch, daß Alkohol etwa 2,5mal mehr Kohlensäure zu absorbieren vermag als Wasser und daß Kieselsäuregel andererseits kohlensäurehaltigen Alkohol stärker adsorbiert als kohlensäurehaltiges Wasser.

Zur technischen Gewinnung von Alkohol bzw. zur Herabsetzung des Alkoholgehaltes aus den genannten alkoholischen Getränken verwendet man zwei parallel geschaltete Türme oder Turmgruppen, die mit einer genügend hohen Schicht Kieselsäuregel gefüllt sind. Durch diese Kieselgelschicht rieselt das zu behandelnde Getränk entweder von oben nach unten oder es wird von unten nach oben durchgedrückt, wobei Alkohol und auch teilweise Wasser vom Kieselgel adsorbiert wird, und zwar im Verhältnis ihrer Verwandtschaft zur Kohlensäure.

Nachdem das Kieselgel des einen Turmes gesättigt ist, wird durch Umschaltung ein zweiter Turm angeschlossen, während aus dem ersten, möglichst unter Hochvakuum, das Gemisch aus Alkohol, Kohlensäure und Wasser abgezogen und durch Kondensation zurückgewonnen wird. Das Kieselgel wird dann mit überhitzem Wasserdampf regeneriert.

[20]) DRP. 701758, I. G. Farbenindustrie A. G.
[21]) DRP. 702605, I. G. Farbenindustrie A. G.
[22]) DRP. 695316, I. G. Farbenindustrie A. G.
[23]) DRP. 699304, I. G. Farbenindustrie A. G.
[24]) H. Plauson, DRP. 712249.

Auf vorbeschriebene Weise kann man z. B. durch Entfernung des überschüssigen Alkohols im Bier bis zu 0,3 und 0,5 oder im Wein bis zu etwa 4 Proz. ohne merkliche Beeinträchtigung von Geschmack und Aroma ein gesundes Volksgetränk gewinnen.

D. Anreicherung von Stoffen.

1. Anreicherung von Laktoflavin.

Zur Gewinnung von Laktoflavin (Vitamin B_2) wird Molke mit Adsorptionsmitteln, wie aktive Kohle, Bleicherde, Kieselgel oder Aluminiumhydroxyd, behandelt. Das adsorbierte Laktoflavin wird wieder mit geeigneten Eluierungsmitteln aus dem Adsorbens entfernt. Als Eluierungsmittel hat man z. B. 50 proz. wässerige Methanollösung und Gemische aus Methanol und Pyridin benützt. Diese Eluierungsmittel können wegen ihrer Giftigkeit jedoch nicht verwendet werden.

Nach M. Schulz und W. Werner[25]) lassen sich Laktoflavinadsorpte durch Behandlung mit reduzierenden Lösungen in einfacher Weise eluieren. Durch Oxydation dieser Lösungen nach Abfiltration des Adsorptionsmittels erhält man dann sehr reine hochkonzentrierte Laktoflavinlösungen.

10000 Liter Molke werden mit 50 kg Bleicherde (Frankonit) versetzt und 2 Stunden gerührt. Die Bleicherde bindet das gesamte Laktoflavin und wird abzentrifugiert. Der sich ergebende Brei, etwa 200 kg, wird mit 200 g Natriumhyposulfit versetzt. Dabei nimmt die Bleicherde eine bläuliche Farbe an und gibt das Leukolaktoflavin fast vollständig an die Lösung ab. Diese wird tunlichst unter Fernhaltung des Luftsauerstoffs filtriert. In die filtrierte fast farblose Lösung wird Sauerstoff eingeleitet, bis diese durch entstandenes Laktoflavin stark gelb gefärbt ist. Die wässerige Lösung wird, bis sie trocken ist, eingedampft und ergibt dann ein hochprozentiges Laktoflavinpräparat, das etwas Natriumsulfat enthält.

Die Laktoflavinlösung kann aber auch in flüssiger Form verwendet werden, um flüssige Milchprodukte mit Vitamin B_2 anzureichern.

E. Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel.

1. Verwendung bestimmter Adsorptionsstoffe.

Von W. Riese[26]) wurde beobachtet, daß eine für die Entfernung von Stickoxyden aus an harzbildenden Kohlenwasserstoffen armen oder davon freien Gasen praktisch ausgebrauchte Aktivkohle eine gleiche Benzolbenetzungswärme besitzt wie eine frische Aktivkohle und mit Erfolg zur Benzolgewinnung, z. B. aus Kokereigas, mit der gleichen Wirkung wie neue Aktivkohle benützt werden kann.

2. Verwendung besonderer Adsorber.

Die Chemical Conversion Comp.[27]) hat einen zur Gewinnung von Dämpfen aus Gas-Dampf-Gemischen bzw. zu katalytischen Reaktionen mittels aktiven Stoffen brauchbaren Adsorber entwickelt. Dieser Adsorber ist mit in den Deckeln vorgesehenen Mannlöchern und mit zwei im Inneren oben und unten angeordneten Zwischenböden ausgestattet. Diese Zwischenböden sperren den eigentlichen Adsorberraum gegen die Gassammelräume ab. Der obere Zwischenboden trägt die Zuleitungsrohre und der untere Zwischenboden die Ableitungsrohre, wobei in einem der Böden, z. B. dem oberen, ein den Ein- und Austrittsöffnungen in den Gefäßdeckeln entsprechendes Mannloch vorgesehen ist, dessen Deckel einen Teil der Zuleitungsrohre trägt, die durch Schließen des Mannloches in die Arbeitsstellung gebracht werden, während in dem unteren Boden in Verlängerung der am Boden befestigten Zuleitungsrohre durch Schraubkapseln verschließbare Öffnungen von einer den äußeren Durchmesser der Zuleitungsrohre übersteigenden lichten Weite vorgesehen sind.

In der Fig. 11 ist ein solcher Adsorber im Schnitt dargestellt.

In dem Adsorber ist nur in der oberen Röhrenplatte eine Mittelöffnung 9 von geeigneter Form und passenden Ausmaßen vorgesehen. Zur Stützung des Verschlußstückdeckels 11, der eine Anzahl von Verteilungsrohren 13 trägt, ist am Rande der als Mannloch dienenden Öffnung ein Absatz angebracht. In der oberen Röhrenplatte 7 befinden sich die Löcher 14 für die Verteilerrohre, während in der unteren Platte die Löcher 12 mit Schraubengewinde für die mit 22 bezeichneten Ableitungsrohre enthalten sind, die, um sich frei auszudehnen, etwas kürzer als der innere Abstand zwischen 7 und 8 gehalten sind. Die untere Röhrenplatte 8 hat außerdem größere Öffnungen, in die mit einem gewissen Spielraum die unteren Enden der Verteilerrohre hineinragen. Diese Verteilerrohre sind Doppelrohre 13, von denen das innere Rohr einen durchlochten Mantel besitzt. Die Abteilungsrohre 22 werden mit Führungsorganen, z. B. Ringen 21, versehen, so daß diese Führungsteile einerseits eine freie axiale und andererseits eine begrenzte seitliche Bewegung der Rohre erlauben.

Voraussetzung dafür, daß der Zugang durch das Mannloch 9 in das Innere der Kammer gewährleistet wird, ist der Umstand, daß die Mündungen 23 und 24 der Sammelräume H und K etwa in die Achslinie der Mannlöcher gesetzt werden. Die Sammelräume sind so bemessen, daß der Aufenthalt eines Hilfsarbeiters möglich ist, um einerseits bei der Befestigung der Zuflußleitungen an der oberen Lochplatte behilflich zu sein und andererseits an der unteren Lochplatte die Befestigungskapseln 15 für die Zuleitungsrohre anbringen zu können.

Dieser Adsorber zeigt wie frühere Konstruktionen naturgemäß alle Nachteile, die durch den Einbau von Rohrsystemen im Adsorberraum bedingt sind.

3. Besondere Umschaltorgane.

Die stetige Gewinnung von Lösungsmitteldämpfen aus solche enthaltenden Gasgemischen erfordert die Anordnung mehrerer Adsorber, von denen stets zumindestens ein Adsorber zur Aufnahme der Lösungsmitteldämpfe, ein zweiter zum Austreiben der adsorbierten Dämpfe mit Wasserdampf und schließlich ein dritter zum Trocknen vorgesehen sind. Infolge der Vielzahl der Arbeitsstufen, in die die Lösungsmittelgewinnung zerfällt, sind eine Vielzahl von Umschaltungen erforderlich, die ihrerseits wieder zahlreiche Schaltarmaturen und umfangreiche Rohrleitungen notwendig machen. Die Großzahl der Armaturen, die von Hand oder auch automatisch in Abhängigkeit vom Verlauf des Verfahrens betätigt werden, macht die Vorrichtungen meist kompliziert und unübersichtlich und bringt somit in baulicher und betrieblicher Hinsicht eine ganze Anzahl von

[25]) DRP. 718034, Bayrische Milchversorgung G. m. b. H.

[26]) DRP. 705061, Bergbau A. G. Ewald-König Ludwig.

[27]) DRP. 693046, Chemical Conversion Comp.

Nachteilen mit sich. Die Anlagen werden verteuert und zudem sperrig. Die Bedienung von Hand ist zudem sehr zeitraubend und bringt die Gefahr von Fehlschaltungen. Die automatische Betätigung wiederum ist sehr teuer und störungsempfindlich und bedingt meistens noch den Nachteil, daß der zu behandelnde Gasstrom während der Umsteuerung erheblichen Druckschwankungen unterworfen ist und außerdem erhebliche Temperaturunterschiede bei dem Gas-Dampf-Gemisch auftreten.

Diese Schwierigkeiten lassen sich nach H. von Lüde[38]) dadurch beseitigen, daß durch eine Anpassung der Größe der Filterquerschnitte des Adsorptions- und des Regenerationssektors an die jeweiligen, die Anlage durchströmenden Gasmengen jeweils ein Druckausgleich zwischen den beiden Sektoren herbeigeführt wird, wenn eine Änderung der zu trennenden Gasmenge, z. B. bei Verminderung des Feuchtigkeitsgehaltes des Gas- oder Dampfgemisches eintritt.

Eine solche Regelung kann mit der in Fig. 12 schematisch wiedergegebenen Vorrichtung erfolgen.

Das kreisrunde Filter, das als Adsorptionsmasse ein Gel enthalten kann, ist in dem Sektor a dem zu behandelnden, im Sektor b dem zur Regeneration dienenden warmen Gasstrom ausgesetzt. Ein Ventilator saugt durch 3 über ein Regulierventil 2 den für die Adsorption bestimmten Gasstrom durch das Filter, der die Anlage bei 5 verläßt. Der für die Regeneration bestimmte Gasstrom tritt bei 4 ein und wird mittels eines Ventilators über ein Regulierventil 2 durch den Regenerationssektor gedrückt und verläßt die Anlage durch das Rohr 6. Die das Filterbett tragende Fläche taucht ringsum in einen kreisförmigen an dem Mantel 7 angebrachten Flüssigkeitsverschluß 8, welcher die Ein- und Austrittsseite der beiden Sektoren gegeneinander abdichtet. Die beiden Gasströme sind oberhalb und unterhalb des Filters durch Trennwände 9 voneinander getrennt. Diese werden von Hand oder automatisch so eingestellt, daß die auf den Regenerations- und den Adsorptionssektor entfallenden Filterflächen bei den Betriebsverhältnissen gleiche Gaswiderstände ergeben. Filter 1 wird während des Betriebes mit einer bestimmten, von der Aufnahmefähigkeit des Adsorptionsmittels bedingten Geschwindigkeit gedreht.

Zur Vereinfachung der Adsorptionsprozesse hatte man auch schon vorgeschlagen, mehrere im Kreise angeordnete Adsorber oder einen in mehrere Kammern aufgeteilten kreisförmigen Adsorber drehbar über einen ringförmigen Steuerkasten anzuordnen und dem Adsorber bzw. dem in Kammern aufgeteilten Adsorber über diesen Steuerkasten die Behandlungsgase oder Dämpfe zuzuführen. Dabei sollte der Adsorberring nach Beendigung einer jeden Verfahrensstufe ein Stück weiter gedreht werden, bis jeder Adsorber an die Stelle des Nachbaradsorbers getreten und damit über die Steuerkastenöffnung gelangt war, über die das Verfahrensmittel der nächsten Verfahrensstufe in den Adsorber eintreten mußte. Die Abdichtung des Steuerkastens gegen die bzw. den Adsorber erfolgte durch Gleitflächen, die sich beim Weiterdrehen schleifend aufeinander bzw. gegeneinander bewegten. Hierin lag ein Hauptmangel der Vorrichtungen, da die aufeinandergleitenden Dichtungsflächen zwischen Adsorber und Steuerkastenring einem außerordentlichen Verschleiß unterlagen, so daß ständige Reparaturen und damit verbundene Stockungen unvermeidlich waren.

Die Mängel von solchen kontinuierlich arbeitenden Adsorptionsvorrichtungen werden nach J. Becht-

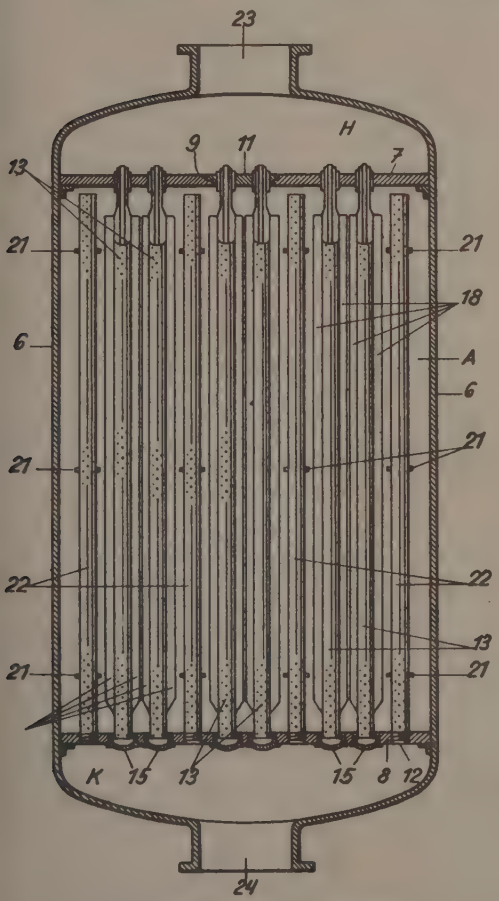


Fig. 11. Adsorber gemäß DRP. 693040

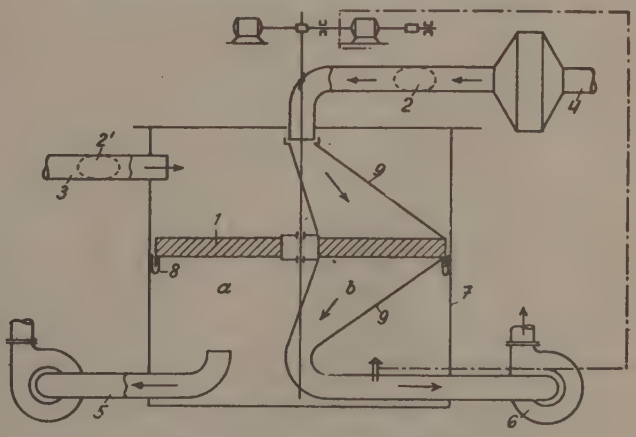


Fig. 12. Regelvorrichtung nach DRP. 717887.

[38]) DRP. 719887, Silica Gel Gesellschaft Dr. H. v. Lüde & Co.

hold[29]) dadurch beseitigt, daß unter den Adsorbern ein Steuerkasten angeordnet ist, der durch Fortbewegung in horizontaler Richtung die verschiedenen Gasanschlüsse zu den Adsorbern vermittelt und der nicht nur in horizontaler, sondern auch in vertikaler Ebene bewegbar ist, so daß er abdichtend nach oben gegen die Adsorber in Arbeitsstellung gedrückt, vor Weiterschaltung jedoch wieder abgesenkt werden und somit die Bewegung zu der nächsten Anschlußstellung frei ausführen kann. Durch diese Anordnung ist jede Schleifbewegung abdichtender Teile vermieden.

Zur Vermeidung von Schaltarmaturen wird die Anordnung zweckmäßig so getroffen, daß die Zu- und Abführung der Gase, Dämpfe oder dergleichen zu und von dem Steuerkasten über konzentrisch angeordnete Kammern erfolgt, die an die Roh- und Abgasleitungen angeschlossen sind und deren Wände zur Abdichtung gegeneinander und nach außen in ringförmige, mit einem Dichtungsmittel gefüllte schmale Tauchkammern eintauchen.

Eine auf diesem Prinzip beruhende Adsorptionsvorrichtung ist in Fig. 13 schematisch dargestellt.

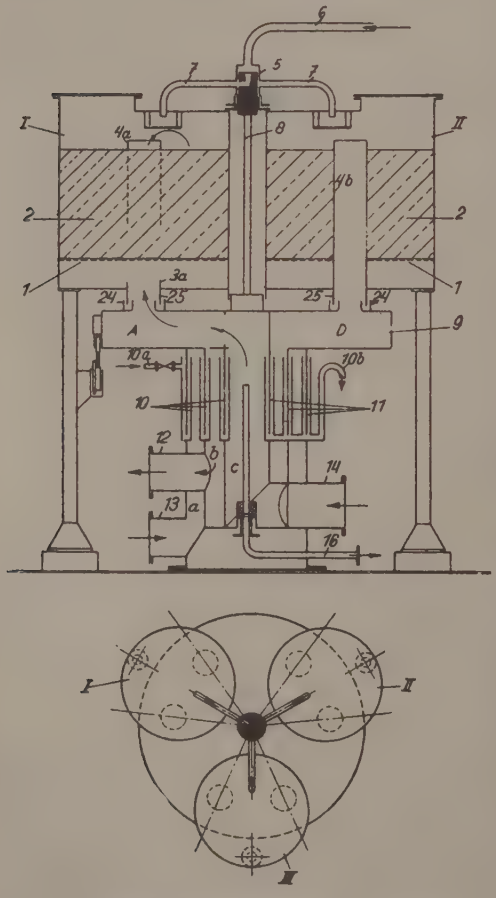


Fig. 13. Adsorptionsvorrichtung nach DRP. 709018.

[29]) DRP. 709018, Carbo-Norit-Union-Verwaltungs Ges. m. b. H. in Liquidation.

Die in der Fig. 13 dargestellte Vorrichtung besteht im wesentlichen aus den drei im Kreis zueinander angeordneten Adsorbern I, II und III. In jedem Adsorber befindet sich ein Siebrost 1 als Auflage für das Adsorbens 2. Weiterhin besitzt jeder Adsorber einen Bodenstutzen 3 und ein den Adsorberraum durchziehendes Gasabzugsrohr 4, das oberhalb der Adsorptionsmittelschicht in den Adsorberraum einmündet. Zentral über dem Adsorber ist sodann noch ein Mehrweghahn 5 vorgesehen, über den Wasserdampf aus der Leitung 6 in die Leitungen 7 und von diesen in die Adsorber eintreten kann. Der Mehrweghahn ist über eine Mitnehmerstange 8 mit dem Steuerkasten 9, der drehbar unter den Adsorbern angeordnet ist, derart gekuppelt, daß er sich in Abhängigkeit von den Drehbewegungen des Steuerkastens öffnet und schließt.

Der Steuerkasten mündet in Ringkammern a, b und c, die von konzentrisch angeordneten, in schmale Tauchkammern 10 eintauchenden Zwischenböden gebildet werden. Der Tauchkammerbehälter, der mit Wasser gefüllt wird, besitzt einen Flüssigkeitszulauf 10a und einen Siphonüberlauf 10b. In die Ringkammeranschlüsse wiederum münden Rohranschlüsse 12, 13 und 14 zur Ab- bzw. Zuführung der Gase. Der Steuerkasten ist durch Zwischenwände in verschiedene Kammern unterteilt, von deren jeweiliger Stellung es abhängt, ob ein Adsorber mit Behandlungsgas oder Trocken- bzw. Kühlgas beaufschlagt wird oder ob von oben her Dampf durch einen Adsorber treten kann. Zur Dampfabführung ist ein in den Steuerkasten mündendes Abdampfrohr 16 vorgesehen. Der Steuerkasten ist auf Rädern drehbar auf einem Kurvenring angeordnet, der seinerseits wieder auf Rädern drehbar aufliegt.

Das zu behandelnde Gas-Dampf-Gemisch wird durch den Stutzen 14 zugeführt und strömt von hier über das Rohr c zu dem segmentartig aufgeteilten Steuerkasten 9. Bei der beispielsweise dargestellten Stellung tritt es in die Steuerkastenkammer A ein. Von dort gelangt das Rohgas über den Stutzen 3a in den Adsorber I, durchströmt das Adsorbens 2 und tritt sodann in den freien Raum oberhalb der Adsorptionsmittelschicht. Von hier strömt es über das Gasabzugsrohr 4a zu dem in der Figur nicht ersichtlichen Steuerkammerkasten B und tritt von diesem über b und Rohr 12 wieder aus der Vorrichtung aus.

Während sich Adsorber I in der Beladung und Adsorber II in der Ausdämpfung befindet, wird Adsorber III getrocknet.

Zwecks Ausdämpfung befindet sich der Adsorber über der gleichfalls nicht ersichtlichen Kammer E des Steuerkastens. In dieser Stellung ist der Mehrweghahn 5 durch die mit dem Steuerkasten sich drehende Stange 8 geöffnet worden, und es tritt infolgedessen Dampf aus der Leitung 6 über die Leitung 7 in den Adsorber ein. Der Dampf durchströmt das Adsorbens 2 und tritt über den Stutzen 3, die Steuerkammer E und das Austrittsrohr 16 aus der Vorrichtung aus.

Zum Trocknen befindet sich der Adsorber III über den Kammern C und D des Steuerkastens. Das Trockengas tritt über den Rohranschluß 13, die Ringkammer b, die Steuerkammer und den Rohrstutzen 3b in den Adsorber und verläßt diesen nach Durchstreichen der Adsorbensschicht über das Abzugsrohr 4b und die Kammer D. Es tritt sodann gemeinsam mit dem lösungsmittelfreien Gas des Adsorbers I über die Ringkammer b und das Austrittsrohr 12 aus der Vorrichtung wieder aus.

4. Wiederbeleben von Adsorbentien.

Ein Adsorptionsfilter wird dann im Kreislauf wiederbelebt, wenn es entweder auf demselben Druck wie das andere im Betrieb befindliche Filter bleiben soll, oder wenn das Einführen von Fremdgasen unerwünscht ist. Das Wiederbeleben geht hierbei so vor sich, daß der Gasstrom mittels eines besonderen Ventilators durch einen Erhitzer, hierauf durch das Filter und alsdann durch einen entsprechend groß bemessenen Kühler geleitet wird, in welchem Adsorpte, die beim Erhitzen des Filters von der Adsorptionsmasse abgegeben und von dem Gasstrom aufgenommen sind, kondensiert werden. Das gekühlte und soweit als möglich von dem aufgenommenen Adsorpt befreite, z. B. entfeuchtete Gas wird dann wieder von dem Ventilator angesaugt, und der Kreislauf beginnt von neuem.

Diese Arbeitsweise hat den Nachteil, daß der Kühler zum Kühlen des Gases und Niederschlagen der ausgetriebenen, einem Abscheider zu entnehmenden Adsorpte verhältnismäßig groß bemessen werden muß, um den Gehalt des zum Wiederbeleben dienenden Gases an Adsorpten, z. B. Feuchtigkeit, besonders gegen Ende der Wiederbelebungsstufe möglichst weit herunterzudrücken. Wenn der Wiederbelebungsgasstrom nicht weit genug gekühlt wird, also nicht genügend von dem Adsorpt befreit wird, so wird das Adsorptionsmittel von einer bestimmten Aktivationstemperatur an, deren Höhe sich nach dem jeweiligen Gehalt des Gasstromes an aufgenommenen Adsorpten richtet, entsprechend dem verhältnismäßig hohen Partialdruck des Kreislaufes an Adsorpten unvollständig wiederbelebt. Eine möglichst weitgehende Befreiung des Kreislaufgases von dem aufgenommenen Adsorpt ist aber in erster Linie gegen Ende des Wiederbelebens erforderlich, wenn es sich darum handelt, die letzten Prozente an aufgenommenen Adsorpten auszutreiben.

Das Wiederbeleben von Adsorptionsfiltern läßt sich nach K. v. Lüde[30]) nun dadurch wesentlich verbessern, daß nur ein Teil, beispielsweise etwa ein Drittel der insgesamt im Kreislauf geführten Gasmenge durch den Kühler geleitet, dort gekühlt und nach Maßgabe der Kühlertemperatur von dem Adsorpt befreit wird; danach wird der Nebenstrom dem Hauptstrom wieder zugeführt. Dies hat zur Folge, daß während der Hauptaktivationsstufe der Gehalt des Gasstromes an Adsorpten beispielsweise auf etwa das Dreifache ansteigt; dies ist jedoch unbedenklich, da der weitaus größte Teil etwa 80 Proz. der üblicherweise aufgenommenen Adsorpte auch bei entsprechend erhöhtem Adsorptgehalt des Wiederbelebungsgasstromes aus dem Adsorbens ausgetrieben werden kann.

5. Regenerierung von aktiven Stoffen.

Bei der Behandlung von Syntheseendgasen der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch mit aktiver Kohle zwecks Gewinnung der in den Endgasen vorhandenen Benzinkohlenwasserstoffe bilden sich Polymerisate bzw. Harze, die sich in den Poren der Aktivkohle absetzen und die Adsorptionsfähigkeit der Kohle innerhalb kurzer Zeit so weit herabsetzen, daß sie zur weiteren Benutzung unbrauchbar wird.

Eine Regeneration einer solchen erschöpften Aktivkohle läßt sich nach Untersuchungen der Carbo-Norit-Union Verwaltungs-G. m. b. H.[31]) durch Extraktion ermöglichen, wenn man die geschädigte Kohle zunächst einer Behandlung mit schwerem Benzin von einem Siedebereich zwischen 120 und 250° unterwirft, hierauf mit einem Benzin im Siedebereich zwischen 30 und 120° behandelt und die bei dieser Behandlung in der Kohle verbliebenen Lösemittelreste anschließend durch Ausdämpfen austreibt. Diese Extraktion soll möglichst in der Nähe des Siedepunktes der Benzine durchgeführt werden.

Die Wirkung einer solchen Lösungsmittelbehandlung im Vergleich mit der Anwendung bekannter Lösemittel zeigen die nachstehend wiedergegebenen Vergleichsversuche:

Eine körnige Aktivkohle, die in längerem Betriebe zur Abscheidung von Benzinkohlenwasserstoffen aus Endgasen der Fischer-Tropsch-Benzinsynthese gedient hatte und die in ihrer Aktivität so weit geschwächt war, daß ihre Aufnahmefähigkeit gegenüber eines bei 20° gesättigten Benzoldampf—Luft-Gemisches nur noch 12 statt 36 Proz. betrug, wurde

1. einer dreistündigen Extraktion im Soxleth-Apparat durch Behandlung mit Leichtbenzin im Siedebereich von 30—120° unterworfen. Nach dieser Extraktionsbehandlung war die Aufnahmefähigkeit der Kohle von 12 auf 14 Proz. gestiegen.

2. Bei einem zweiten Versuch wurde die Kohle in gleicher Weise einer Extraktionsbehandlung mit Benzol unterworfen. Nach dieser Extraktion betrug die Aufnahmefähigkeit 22 Proz.

3. Wurde die Kohle hingegen zunächst 3 Stunden mit Schwerbenzin vom Siedebereich 150—240° bei der Siedetemperatur behandelt und anschließend einer zweiten Extraktion mit Leichtbenzin vom Siedebereich 60—120° unterworfen, so wurde nach anschließendem Ausdämpfen und Trocknen der Kohle eine Beladungsfähigkeit von 32 Proz. festgestellt.

Die Wirksamkeit von Aktivkohle nimmt auch bei der Verwendung der Kohle zur Entfernung von Stickoxyden aus Gasen mit der Zeit ab.

Eine Wiederbelebung der erschöpften Kohle mittels Wasserdampf bei niedrigem oder erhöhtem Druck findet nur unvollständig statt.

Von W. Riese wurde aber gefunden, daß man ohne Schädigung eine über 90proz. Regenerierung der Kohle erzielen kann, wenn man das Abtreiben mit Wasserdampf von etwa 300—450° nacheinander zunächst bei erhöhtem Druck und dann bei Normaldruck vornimmt. Bei dieser Arbeitsweise ist es von Vorteil, wenn man die Kohle vor der Wasserdampf-Druckbehandlung mit Wasserdampf von 1 atü ausdämpft, bis die gesamte Kohle eine Temperatur von 100° erreicht.

Zur Regenerierung nach diesem Verfahren verwendet man z. B. 9,3 cbm Aktivkohle, die 3,9 Mill. Normalkubikmeter Spaltgas mit 1,34 ccm/cbm Stickoxyd bei 12,5 atü und Außentemperatur mit einem mittleren Wirkungsgrad von 93,4 Proz. von ihrem Stickoxydgehalt befreit hatten. Bei Durchleiten weiterer Gasmengen werden von der Kohle nur noch weniger als 80 Proz. des Stickoxyds entfernt.

Zur Wiederbelebung wird in die Kohle zunächst bei 1 atü etwa $^1/_2$ Stunde lang Wasserdampf mit einer Geschwindigkeit von 1 t/h eingeblasen, wobei die Temperatur der Kohle auf etwa 100° ansteigt. Darauf wird die Kohle unter 12 atü Dampfdruck gesetzt und nunmehr der Dampf erst hinter der Kohle in einer Menge von 2 t/h ins Freie entspannt. Nach 7 Stunden, als die Kohle durch die Abtreibung unter Druck über 360° heiß war, wird der Dampfdurchsatz auf 1 t/h und gleichzeitig der Dampfdruck der Kohle auf praktisch 1 atü ermäßigt. Anschließend wird noch $^1/_4$ Stunde lang bei gleicher Kohletemperatur Wasserdampf von 1 atü durchgeblasen. Durch die auf diese

[30]) DRP. 699769, Silica Gel-Gesellschaft Dr. v. Lüde & Co.

[31]) DRP. 710677, Carbo-Norit-Union Verwaltungs-G. m. b. H.

Weise wiederbelebte Kohle konnten 3,55 Mill. Normalkubikmeter Spaltgas mit 93proz. Wirkungsgrad gereinigt werden.

F. Herstellung therapeutisch wirkender Trockenpräparate.

Technische Adsorptionsstoffe finden in letzter Zeit vielfach Verwendung zur Herstellung von haltbaren therapeutisch wirkenden Trockenpräparaten.

So ist z. B. bekannt, daß gepulverte Kohle, insbesondere Aktivkohle, flüssige oder gasförmige riechende Stoffe adsorbiert, und daß auf diese Weise therapeutische Wirkstoffe, wie ätherische Öle, Pflanzensäfte, Pflanzenauszüge und dergleichen, durch Bindung an das Kohlepulver geruchlos und geschmackfrei gemacht werden. Diese an Kohle gebundenen Stoffe können aber meist nur bei erhöhten Temperaturen und in besonderen Lösungsmitteln isoliert werden, aus diesem Grunde können auch die in den Pflanzenauszügen enthaltenen Öle gar nicht oder nur sehr unvollkommen vom Magen oder Darm resorbiert werden.

Man hat deshalb an Stelle von Kohle Kieselerde vorgeschlagen, aus der die adsorbierten Stoffe leicht isoliert werden können. Die erhaltenen Präparate zeigen aber den Nachteil, daß sie weder geruch- noch geschmackfrei sind.

A. Kernd'l[32]) hat neuerdings gefunden, daß, wenn man zu den mit Kieselerde hergestellten Trokkenpräparaten eine geringe Menge Adsorptionskohle zusetzt, das erhaltene Präparat geruch- und geschmackfrei ist und zur Isolierung der adsorbierten Stoffe keiner erhöhten Temperatur oder besonderer Lösungsmittel bedarf. Die Menge der zuzusetzenden Kohle ist dabei sehr gering und beträgt etwa 0,1 bis 0,5 Proz. Eine mit Knoblauchsaft gesättigte Kieselerde läßt sich durch einen solchen Zusatz von Aktivkohle geruchfrei machen.

50 g Kieselerde werden z. B. mit 50 g handelsüblichem Knoblauchsaft in einem Mörser so lange innig vermengt, bis das Gemenge eine gleichmäßige, etwas bröcklige Masse bildet. Die Verreibungszeit beträgt etwa 3 Minuten. Die imprägnierte Kieselerde wird dann bei 80° etwa 30 Minuten getrocknet. Danach wird dem Gemisch 0,1 g Medizinalkohle zugesetzt, wodurch das Präparat schon nach wenigen Sekunden vollkommen geruchfrei wird.

Von der Dr. Madaus & Co.[33]) ist ferner zur Herstellung von Verreibungen frischer Pflanzen Aluminiumhydroxyd vorgeschlagen worden. Dieses Adsorbens eignet sich für die Herstellung von Verreibungen der genannten Art besser als die früher benützten Stoffe, wie Sand, Quarz oder Ton, wie der nachstehend angegebene Vergleichsversuch zeigt.

Als Versuchspflanze wird Eucalyptus globulus gewählt, und es wird jeweils eine 20proz. Verreibung in bezug auf die wasserfreie Pflanze hergestellt, und zwar mit Aluminiumhydroxyd und Bolus alba. Der Wassergehalt der frischen Pflanze beträgt dabei 72,9 Proz., bei einem Ölgehalt der frischen Pflanze von 2,04 Proz.

Verreibung mit	wahrer Ölgehalt	aus Droge berechnet	entspricht Proz. des Gesamtöles
Tonerdegel	0,24	1,20	15,6
Bolus alba	0,16	0,80	10,9

[32]) A. Kernd'l, DRP. 703976.
[33]) Dr. Madaus & Co., DRP. 705782.

Wesentlich für diese neue Arbeitsweise ist, daß die frischen Pflanzen bzw. Pflanzenteile mit dem Aluminiumoxyd dergestalt verrieben werden, daß bei der Verreibung nicht nur die Pflanze, sondern auch das Aluminiumoxyd selbst noch zerteilt wird, so daß sich neue Oberflächen bilden, wodurch schließlich aus der Pflanze und dem Aluminiumoxyd eine hochdisperse, makroskopisch betrachtet homogene Zerteilung sich bildet.

Von G. Madaus[34]) ist ferner als Verreibungsmittel eine Mischung von Zuckern, Neutralsalzen und Adsorptionsmitteln, wie Aluminiumoxyd, vorgeschlagen worden. Diese Kombination bedingt eine Verbesserung des Zerteilungseffektes unter gleichzeitiger Ausnutzung des Konservierungs- und Adsorptionseffektes des Zuckers.

20 kg Herba Visci werden z. B. mit 5 kg Aluminiumoxyd, 1 kg Kochsalz und so viel Milchzucker zusammen in einem Kräuterwolf zerkleinert, daß nach dem Trocknen eine 50proz. Frischpflanzenverreibung entsteht.

Die zerkleinerte, noch feuchte Masse wird auf dem Walzenstuhl nachgearbeitet und dann in extrem trockener Luft bei Temperaturen nicht über 50° getrocknet und das entstehende Produkt nachvermahlen.

G. Emulgiermittel.

Ein beständiges, hervorragend emulsionsstabilisierend wirkendes Mittel kann man nach G. Winkler[35]) herstellen, wenn man aus wässerigen Lösungen von Aluminiumsalz und Pektin in geeigneten Konzentrationen mittels wässerigen Ammoniaklösungen ein Adsorpt von Tonerdehydrat und Pektin herstellt.

Ein solches Adsorpt vermag nicht nur mit Fetten und Ölen Emulsionen zu bilden, sondern auch mit unverseifbaren Kohlenwasserstoffen. Paraffinöl kann z. B. mittels des Adsorpts emulgiert und die Emulsion in der Textilindustrie als Schmelzmittel von guter Gleitwirkung verwandt werden[36]).

Ebenso wie Tonerdegallerte kann auch das Adsorpt als Grundlage für Zahnpasten und Hautcreme dienen.

50 g Aluminiumsulfat werden z. B. in 3 Liter Wasser gelöst. Nach vollkommener Lösung derselben werden 200 ccm 5proz. Pektinextrakt gut eingerührt, worauf die Fällung des Adsorptgels durch Zusatz von 50 ccm 14proz. Ammoniakwassers vorgenommen wird. Das ausgefallene Aluminiumhydroxydpektinadsorpt setzt sich innerhalb weniger Minuten gut ab und wird abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser pektinfrei ist. Auf diese Weise werden 380 g eines salbenartigen, schwach gelblich gefärbten Tonerdehydratpektinadsorptes von etwa 95 Proz. Wassergehalt erhalten. Die Trockensubstanz des Adsorpts besteht zu annähernd gleichen Teilen aus Aluminiumhydroxyd und Pektin.

[34]) DRP. 719201, Zusatz zu DRP. 681204, Dr. Madaus & Co.
[35]) G. Winkler, Allg. Öl- u. Fettzeitung 36, 206 (1939).
[36]) DRP. 313985, Pomosin Werke K. G. Fischer & Co.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32 — Fernruf: Dresden 31001 — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen

der

KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Juli 1943

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Bertoni, Caesare, Dr., Direktor der Soc. ACNA (Montecatini-Konzern), Laboratorio Rico Cesano-Maderno, Mailand/Italien.

Jodl, Richard, Chemiker, Lübeck, Georgstraße 9.

Tagesnachrichten

Berlin. Der Vorstand der Auer-Forschungsstiftung hat beschlossen, für das Jahr 1943 folgende neue Preisaufgabe bekanntzugeben:

„Neue volkswirtschaftlich wertvolle Anwendungsgebiete für seltene Erden, Thorium, Zirkon und ähnliche Elemente sind zu finden oder durch wissenschaftliche Forschung vorzubereiten.

Bereits bekannte Arbeitsgebiete sind weiter auszubauen. Die Preisarbeiten können auch mehr abseits liegende Arbeitsgebiete des Forschers Auer von Welsbach betreffen und brauchen mit den bekanntesten, wie dem Gasglühlicht, dem Zündmetall, den gefärbten Gläsern usw. nicht in einem engeren Zusammenhang zu stehen."

Für die Lösungen dieser Preisaufgabe sind Preise in der Höhe bis zu insgesamt RM 40000.— ausgesetzt worden.

Weitere Auskünfte erteilt Sekretariat der Auer-Forschungsstiftung, Berlin N 65, Friedrich-Krause-Ufer 24.

Prof. Dr. O. Hahn, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie, Berlin-Dahlem, erhielt die Cothenius-Medaille.

Breslau. Dr. rer. nat. habil. K. Lauer, Leiter des Instituts für chemische Technologie synthetischer Fasern an der Technischen Hochschule Breslau wurde zum Dozenten für Chemische Technologie ernannt.

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung* !

Celle. Regierungsrat Dr. phil. habil. W. Scheele wurde zum Dozenten für allgemeine Chemie und Kolloidchemie an der Technischen Hochschule Hannover ernannt.

Danzig. Dr. phil. habil. H.-L. du Mont wurde zum Dozenten für physiologische Chemie an der Medizinischen Akademie Danzig ernannt.

Darmstadt. Prof. Dr. H. W. Kohlschütter, Leiter der Abteilung für anorganische und analytische Chemie des Eduard-Zintl-Instituts der Technischen Hochschule Darmstadt, wurde zum kommissarischen Prüfungsvorsitzenden und Vertreter der Hessischen Landesregierung bei den Abschlußprüfungen der Berufsfachschule für Chemotechnik zu Darmstadt ernannt.

St. Gallen/Zürich. Der Direktor der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt St. Gallen, Prof. Dr. phil. Johann A. Jovanovits ist im Alter von 66 Jahren plötzlich verstorben.

Hannover. Dr. phil. habil. W. Gabel wurde zum Dozenten für organische und medizinische Chemie an der Tierärztlichen Hochschule Hannover ernannt.

Karlsruhe. Dr. Bock, wissenschaftlicher Assistent an der Technischen Hochschule Karlsruhe, wurde beauftragt, die analytische Chemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Leipzig. Dr. phil. F. Hund, o. Prof. für mathematische Physik, erhielt die Planck-Medaille der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.

Marburg/Lahn. Dr. phil. K. Mahr, apl. Prof. für analytische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe, wurde auf eine Abteilungsvorsteherstelle am Chemischen Institut der Universität Marburg berufen.

Prof. Dr. H. Schmidt, Marburg, Leiter des Instituts für experimentelle Therapie „Emil von Behring", wurde zum Auswärtigen Mitglied der Königlichen Physiographischen Gesellschaft in Lund, Schweden, gewählt.

München. Geh. Reg.-Rat Dr. phil. Dr. med. Hans Fischer, Direktor des Organisch-chemischen Instituts der Technischen Hochschule München, wurde die Ehrenmitgliedschaft der Leopoldina in Halle/Saale verliehen.

Prag. Wilhelm Ritter von Gintl, ordentlicher Professor i. R., für Nahrungsmittelchemie an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag, ist am 8. Juni 1943 im Alter von 74 Jahren verschieden.

Doz. Dr. O. Kratky, Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin, wurde unter Ernennung zum ao. Prof. für physikalische Chemie an die Technische Hochschule Prag berufen.

Sofia. Prof. Dr. Z. Karaoglanov, Senior der Chemie-Professoren an der Universität Sofia, bekannt durch seine wichtigen Untersuchungen über die Empfindlichkeitsgrenzen von Niederschlagsreaktionen, über deren Ergebnisse K. auch mehrfach in der Kolloid-Zeitschrift berichtet hat, ist vor kurzem verstorben.

Stuttgart. Dozent Dr. A. Schneider hat die Geschäftsführung der Deutschen Bunsen Gesellschaft aus den Händen von Dr. A. Schweitzer, Stuttgart, übernommen, der sie nach achtjähriger Führung nunmehr aus beruflichen Gründen übergab.

Wien. Dr. techn. habil. V. Prey wurde zum Dozenten für organische Chemie und technische Chemie organischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien ernannt.

In Vorbereitung:

Kunststoffchemie

in Einzeldarstellungen

Unter Mitwirkung namhafter Fachmänner aus Theorie und Praxis herausgegeben von

H. von Euler Stockholm — **E. Jenckel** Aachen — **W. Scheele** Celle

ZWECK UND ZIEL DER SAMMLUNG:

Da die in raschem Aufbau befindliche Kunststoffchemie hauptsächlich durch die Technik beeinflußt wurde, ist die rein wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiet noch nicht hinreichend entwickelt und auch das Schrifttum über Kunststoffe vorwiegend von der Praxis und der technischen Anwendung beherrscht. Die rein chemischen Erkenntnisse finden sich meist in nicht allgemein zugänglichen Patenten des In- und Auslands niedergelegt.

Die aber nunmehr notwendige wissenschaftlich-theoretische Behandlung kann angesichts der Fülle des Materials in einer Gesamtdarstellung von einem einzigen Autor jetzt kaum geschaffen werden. Es wird daher die Kunststoffchemie in einzelne Themen aufgelöst und in zwanglos erscheinenden Bändchen behandelt werden.

Mitteilungen über die ersten Bände erscheinen später.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Organische Elektrochemie

Von

Prof. Dr. **Fr. Fichter**

Ehem. Vorstand der Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel (Schweiz)

XII, 359 Seiten. (1942) RM 38.—, geb. RM 40.—

(Die Chemische Reaktion, Band 6)

Einen großen Teil seiner Lebensarbeit hat der Verfasser den elektrochemischen organischen Reaktionen gewidmet und kann daher als erster Kenner auf diesem Wissensgebiete mit besonderem Sachverständnis berichten. Ein Buch in deutscher Sprache über dieses Thema existiert schon lange nicht mehr und wird deshalb in dem großen Kreis der Interessenten lebhaften Anklang finden. Es handelt sich hier um eine grundlegende Darstellung der gesamten organischen Elektrochemie, die auch die auf diesem Gebiete noch vorhandenen Möglichkeiten und die ungenügend geklärten Fragen in den Kreis ihrer Betrachtungen zieht und für die weitere wissenschaftliche Bearbeitung richtungweisend sein wird. Die ausführlichen Schrifttumsangaben machen das Buch auch als Nachschlagewerk besonders wertvoll.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Die Elastizität eines Lackes

ergibt sich am deutlichsten aus der hohen Beanspruchung des Schuhleders, für dessen Überzugslack gerade die

Collodiumwollen und Nitrozellstoffe

- Type E 1440, E 1160 und E 950 -

weiteste Verwendung gefunden haben. Überall dort, wo man auf die elastischen Eigenschaften eines Lackes besonderen Wert legt, sollte man zurückgreifen auf die Lackrohstoffe der

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Frankfurt (Main) 20

E. Merck

Dies ist die Unterschrift von Emanuel Merck, der 1827 die Chemische Fabrik gleichen Namens gründete. Dieser Namenszug bürgt für Reinheit und höchste Zuverlässigkeit aller Arzneimittel, Chemikalien und Hilfsstoffe, die aus dem Darmstädter Werk in die Welt hinausgehen.

Demnächst beginnt zu erscheinen:

Fortschritte der physikalischen Chemie

herausgegeben von

Dr. P. Harteck
o. Prof. und Direktor des Inst. für physikal. Chemie der Universität Hamburg

Dr. H. Ulich
o. Prof. u. Dir. d. Institutes für physik. Chemie u. Elektroch. der T. H. Karlsruhe i. B.

Zweck und Ziel der Sammlung:

Nach zusammenhängenden, kurzen, kritischen und zukunftsweisenden Fortschrittsberichten auf dem Gebiet der reinen und angewandten physikalischen Chemie besteht zweifellos ein Bedürfnis. Monographien und Handbücher vermögen dieses nicht ausreichend zu befriedigen, auch nicht Einzelabhandlungen in Zeitschriften.

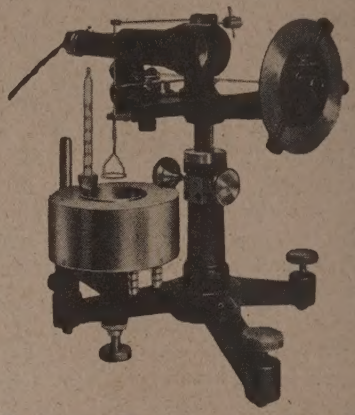
In dieser neuen Sammlung von Einzelarbeiten werden Berichte aus allen Gebieten der physikalischen Chemie erscheinen, die berufene Fachleute über die Fortschritte ihres Arbeitsgebietes in für weitere Kreise der chemischen und physikalischen Wissenschaft und Praxis sowie der Nachbarwissenschaften verständlicher und anregender Weise erstatten.

Die Bändchen erscheinen zwanglos je nach Bedarf in verschiedenem Umfang. Jedes Bändchen ist einzeln käuflich. — Nähere Mitteilungen folgen.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

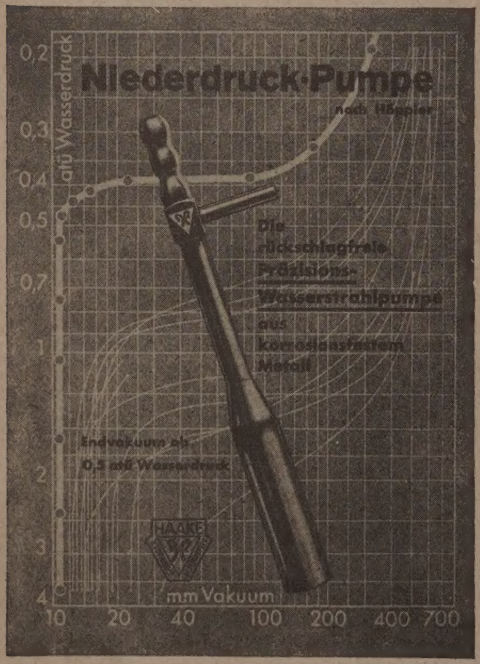
Interfacial-Tensiometer

nach Lecomte du Nouy
Neues verbessertes Modell n. Dr. Fr. Seelich



Prüfung von Emulgier- und Netzmitteln
Nachweis von Oxydations- und Polymerisationsvorgängen

A. Krüss · Hamburg 39b
Optisch-mechanische Werkstätten
Inh. Dr. Paul Krüss — Gertigstraße 31



Gebrüder Haake, Fabrik wissenschaftl. Apparate, Post Hermsdorf b. Dresden

Die Chemie des Thiophens

Von
Dr.-Ing. **Wilhelm Steinkopf**
em. o. Professor an der Techn. Hochschule Dresden

VIII, 232 Seiten, mit 1 Abbildung. (1941)
RM 18.—, geb. RM 19.50

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 53)

Der Verfasser legt die Ergebnisse seiner 30jährigen „Studien in der Thiophenreihe", meisterhaft dargestellt, in gedrängter Kürze übersichtlich und klar zusammengefaßt, vor, in welche er alle übrigen inzwischen veröffentlichten und in zahlreichen Einzelberichten verstreuten neuen Tatsachen des ganzen Gebietes eingeflochten hat. Man ist angesichts dieses Überblickes erstaunt über die Fülle an neuem Material, welches wir in erster Linie den eigenen Arbeiten des Verfassers verdanken .... Sowohl die Studierenden als auch alle in der Technik stehenden an der Thiophenchemie interessierten Chemiker werden das Erscheinen dieses Buches, für welches sich jedes Wort der Empfehlung erübrigt, dankbar begrüßen. ***Die Chemie***

... mit der Gründlichkeit eines Beilstein zusammengestellt, so daß es in der vortrefflichen Übersicht für jeden, der sich auf diesem interessanten Sondergebiet der synthetisch-organischen Forschung orientieren oder einarbeiten will, wertvolle Dienste leisten wird. ***Korrosion und Metallschutz***

Verlag von Theodor Steinkopff
Dresden und Leipzig

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-PRESSLER

für alle photoelektrischen Untersuchungen und Forschungsarbeiten in der *Chemie*

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit.

SPEZIALTYPEN FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM.

INFRAM G.m.b.H LEIPZIG C 1

CONDUX-MÜHLEN

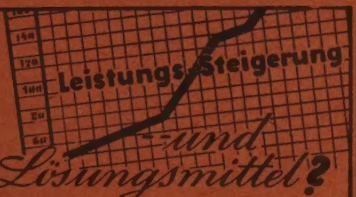
Für das Laboratorium, für den Betrieb

vermahlen — zerfasern

— trocken oder naß — weiche, zähe spröde u. elastische Stoffe aller Art

ZERKLEINERUNGS-MASCHINEN Ing. Karl Behnsen & Co.

Anfragen sind an den Verlag der Kolloid-Z. zu richten.



Lösungsmittel?

Hautschädigungen durch Lösungsmittel (Benzin, Petroleum, Äther, Alkohol, Terpentin usw.) verhindern oft die erstrebte Leistungssteigerung durch den Ausfall an Arbeitsstunden.

Wirksamen Schutz gegen die meisten Lösungsmittel gewährt die Hautschutzsalbe

Blankonin

Carl Blank, Bonn/Rh., Chem.-pharm. Abtlg.

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!

B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**

„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro

Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Bitte

beziehen Sie sich bei Bestellungen u. Anfragen auf die

Kolloid-Zeitschrift

Viskosität der Kolloide

Von Dr.-Ing. **W. Philippoff**

Forschungslaboratorium Prof. Dr. Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem

XV, 453 Seiten, mit 254 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (1942)

Preis RM 45.—, geb. RM 47.—

(Handbuch der Kolloidwissenschaft, Bd. 9)

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF DRESDEN UND LEIPZIG

Emil Passburg und Berthold Polack

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

BERLIN

Fernsprecher: Berlin 765357

Kolloidmühlen

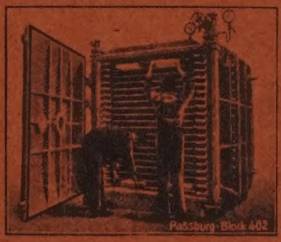
Emulgatoren

Verdampfer

Vakuum-Trockner

Extrakteure

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu extrahieren, einzudampfen, zu kristallisieren, zu imprägnieren, zu trocknen, dann wenden Sie sich wegen der erforderl. Apparate an uns. Unsere **Versuchsapparate** sind für **Industrie-Laboratorien** unentbehrlich



Großer Vakuum-Trockenschrank für kolloide Extrakte.

Filed in Stacks

Selen-Photoelemente

Lieferbar in verschiedenen Größen von 12—145 mm Durchmesser

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

DR. B. LANGE

BERLIN-ZEHLENDORF-W, HERMANNSTR. 14-18

Fernruf: Sammel-Nr. 850888 — Telegr.-Adr.: Photozelle Berlin

HELLIGE OSMOMETER

nach Dr. G. V. Schulz

zur Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe mit Molekulargewichten über 5000, wie Zellulosederivate, Stärke, Glykogen, Polystyrole, Kunststoffe, Kautschuk usw.

Verlangen Sie Liste 24 os

F. HELLIGE & Co.

Freiburg i. Br.

Fabrik wissenschaftlicher Apparate

Hautschäden bedeuten

Arbeitsminderung
Arbeitsunfähigkeit
Leistungsausfall

sie werden verhindert

durch

Praecutan 1941

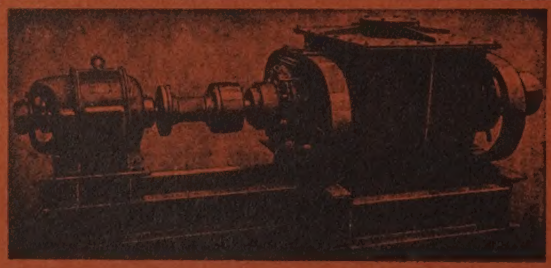
das schwachsaure Therapeutikum

Hautschonendes, quellungsfreies Tiefenreinigungsmittel

Vom Ausschuß zur Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen (gemeinschaftlicher Ausschuß des Amtes Gesundheit u. Volksschutz der DAF. und der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz) empfohlen

Weitere Einzelheiten durch die Alleinhersteller:

Chemische Fabrik Stockhausen u. Cie. Krefeld



50-Ltr.-Schwingmühle

Verlangen Sie unsere Druckschriften!

Staubfeinheiten von kolloidem Charakter

SIEBTECHNIK GMBH MÜLHEIM-RUHR